Appunti

di

CHIMICA INORGANICA

per il corso di

Chimica Generale e Inorganica

per il primo anno di CTF

Paola Bergamini

(iniziate il 21 maggio 2012, revisionate novembre 2017)

Questi appunti non sostituiscono il libro di testo. E' possibile che contengano qualche errore, che gli studenti sono invitati a segnalare a paola.bergamini@unife.it

NB: In rosso suggerimenti di domande molto probabili agli esami

ma guardate l'ossigeno giacere nel mare, guardate l'idrogeno al suo fianco dormire; soltanto una legge che io riesco a capire, ha potuto sposarli senza farli scoppiare..
F. De Andrè "Un chimico"

Idrogeno

L'idrogeno ha configurazione **$1s^1$**, non appartiene a nessun gruppo, perchè è l'unico atomo monoelettronico e per questo le sue proprietà chimiche sono diverse da quelle di tutti gli altri elementi.

Isotopi
E' costituito da tre isotopi: a) idrogeno, (${}_1^1H$), con nel nucleo un protone e nessun neutrone; b) deuterio (D), o idrogeno 2, ${}_1^2H$, con un protone ed un neutrone; c) tritio (T) o idrogeno 3, ${}_1^3H$, con un protone e due neutroni. La abbondanza isotopica naturale è H 99,985%, D 0,015% e T in tracce.

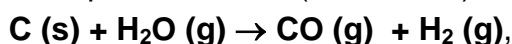
In natura
L'idrogeno non si trova come elemento ma nello stato di ossidazione +I in numerosissimi composti covalenti (es. H_2O, idrocarburi etc.)

Elemento

E' l'elemento più abbondante dell'universo, stimato 92%, si trova nel sole come combustibile nucleare e nelle esalazioni vulcaniche, ma è scarsissimo nell'atmosfera terrestre.

Preparazioni dello stato elementare (H_2)
Nell' industria

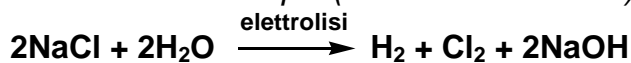
1) Vapore d'acqua caldissimo (T>1000 ^oC) su carbone:

$$\mathbf{C\ (s) + H_2O\ (g) \rightarrow CO\ (g) + H_2\ (g)},$$

produce una miscela di CO e idrogeno, che costituisce un combustibile industriale

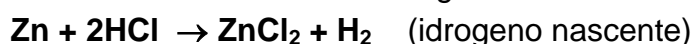
2) *elettrolisi dell' acqua* (con elettrolita di supporto perché l'acqua ha bassa conducibilità)

$$\mathbf{2H_2O\ (g) \xrightarrow{elettrolisi} O_2(g) + 2H_2(g)}$$

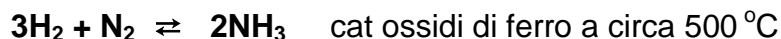
3) *elettrolisi NaCl in acqua (reazione cloro-soda)*

$$\mathbf{2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{elettrolisi} H_2 + Cl_2 + 2NaOH}$$

in laboratorio si possono produrre piccole quantità di H_2:

4) acidi diluiti + metalli con E° negativo es zinco:

$\mathbf{Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2}$ (idrogeno nascente)

H_2 è incolore e inodore, insolubile in acqua. Ha energia di legame, H-H, di 435.9 kJ mol^{-1}
Principali utilizzi di H_2:

1) processo Haber di sintesi dell'ammoniaca

$$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3 \quad \text{cat ossidi di ferro a circa } 500\,^oC$$

2) produzione HCl: $H_2\,(g) + Cl_2\,(g) \rightarrow 2HCl\,(g)$ (cat dalla luce)

3) H_2 viene usato come **combustibile** in questa reazione di combustione:

$$2H_2\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow 2H_2O\,(l) \qquad Keq = 10^{83} \text{ a temp di } 25°C$$

$$\Delta H = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(teoricamente conveniente per produrre energia, reazione che avviene solo se innescata)
già usato idrogeno liquido come combustibile per mezzi spaziali.
La sua combustione non produce inquinanti, né gas serra, ma solo acqua.

Problemi connessi all'impiego di H_2 come combustibile: produzione, stoccaggio, trasporto

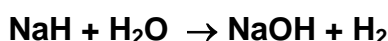
- H_2 non esiste disponibile, deve essere preparato, con processi costosi (es preparazione per elettrolisi), attualmente non convenienti in termini di bilancio energetico.
- può essere stoccato come gas sotto pressione in bombole da 200 bar fino a 700 bar (ancora in via di omologazione) mentre in forma liquida richiede temperature di -253 °C in bombole perfettamente isolate.
- il trasporto è problematico, l'idrogeno gassoso è molto infiammabile e mescolato con l'ossigeno in un grande intervallo di proporzioni, la miscela è esplosiva.

Stati di ossidazione, legami, composti

Forma composti ionici solo come H^-, (idruri) con elementi a carattere metallico, con tutti gli altri elementi forma composti covalenti con n.oss. + 1
Lo ione H^+ esiste solo in acqua, idratato, (H_3O^+)

Stato ossidazione -1

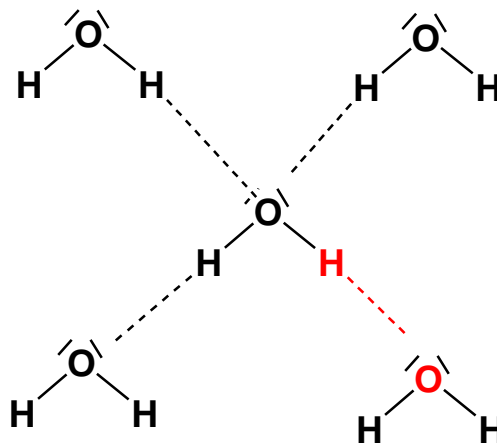
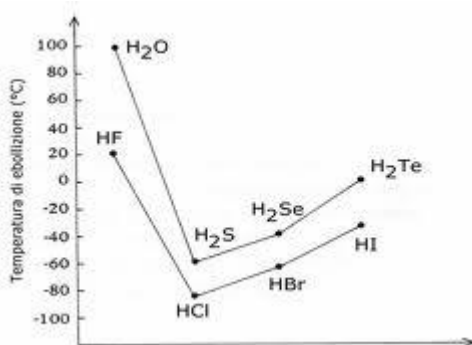
idruri ionici (detti anche idruri salini) (con elementi del gruppo 1 e 2) **(H^-)**
sono forti riducenti, H^- si ossida ad H_2, con acqua danno idrossido e H_2 riducendo un idrogeno dell'acqua

$$NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$$

Stato ossidazione +1

H^+ (protone) non si trova mai libero, non legato, perché è molto polarizzante, si lega a molecole neutre es. acqua dando la forma H_3O^+

En di ionizzazione dell'idrogeno **$H \rightarrow H^+ + e^-$** è 1311 KJ/mol molto grande.
La En di idratazione è 1091 KJ/mol

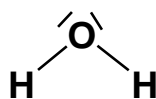
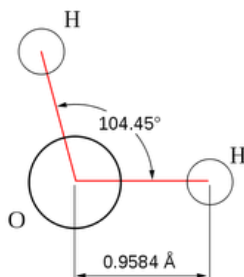
Nello stato +1 forma anche composti binari covalenti con gli elementi del blocco p es NH_3, PH_3, H_2S, HF, HCl, HBr, HI ecc.

Legame idrogeno E' una interazione molto forte tra un idrogeno parzialmente positivo ed un atomo molto elettronegativo (F, O, N) di una molecola vicina.

La forza del legame idrogeno varia da ca 4 a 45 KJ/mol (circa 10% di un legame covalente).
E' presente anche nelle catene peptidiche e realizza l'appaiamento delle basi negli acidi nucleici.
Conseguenze della presenza del legame idrogeno nell'acqua: in condizioni ambientali l'acqua è allo stato liquido. Il p.eb dell' acqua è molto alto, a confronto con altri composti idrogenati del gruppo 6 (H_2S, H_2Se ecc).
(Similmente il p. eb. di HF è molto più alto di quelli degli altri acidi alogenidrici (vedi grafico))

L’acqua

Proprietà chimico-fisiche	
Densità (g/l, in c.s.)	999,972 a 277,15 K (4 °C)
Temperatura di fusione normale	0,00 °C (273,15 K) a P = 1 atm, 101.325 Pa)
$\Delta_{fus}H^0$ (kJ·mol^{-1})	6 (a 0,00 °C)
Temperatura di ebollizione normale	100,00 °C (373,15 K)a P = 1 atm, 101.325 Pa)
$\Delta_{eb}H^0$ (kJ·mol^{-1})	40,7
Punto triplo	273,16 K (0,01 °C) 611,73 Pa (4.58 torr)
Punto critico	647 K (374 °C) 2,2064 × 10^7 Pa (217 atm)

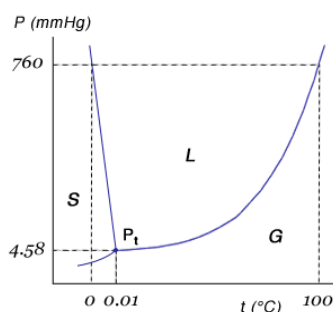
L’acqua è il composto binario dell’idrogeno con l’ossigeno.
In natura costituisce il 73% della superficie terrestre, il 65% del corpo umano

Configurazione elettronica esterna dell’ossigeno,

L’ossigeno ha 2 elettroni spaiati, forma 2 legami con 2 idrogeni e conserva 2 lone pairs: questo porta ad una ibridizzazione sp^3 con struttura dell’acqua:

Geometria angolata, angolo HOH 104.5°, dipolo 1.85 D (*confronta con HF 1.78 D*).

La geometria angolata rende la molecola polare perché la somma vettoriale dei 2 dipoli di legame è non nulla.

I legami idrogeno tengono le molecole dell'acqua liquida più vicine di quanto non lo siano allo stato solido, un reticolo con spazi vuoti, per questo il ghiaccio è meno denso dell'acqua e galleggia sull'acqua.

Diagramma di stato dell'acqua.
Il diagramma sotto riportato è solo un particolare del diagramma di stato di H_2O
Il diagramma è caratterizzato dalla pendenza negativa della retta S/L, caratteristica dell'acqua e dovuta al fatto che, a parita' di massa di sostanza, il volume del solido è maggiore del volume del liquido.

- Pressione in ordinata, temperatura in ascissa
- le scale della pressione e della temperatura sono arbitrarie e distorte
- tutti i punti sulle curve corrispondono a valori di P e T che definiscono situazioni di equilibrio fra due fasi.
- tutti i punti del piano hanno un significato fisico (ogni punto rappresenta una coppia di valori di temperatura e pressione).
- punto di fusione normale 0°C, punto di ebollizione normale 100 °C sono le temperature dei passaggi di stato a pressione = 760 mmHg (101.325 kPa)
- punto triplo (per l'acqua 4.58 mmHg, (611,73 Pa) e 0.01 °C) rappresenta le condizioni di equilibrio fra tre fasi.
- temperatura critica, pressione critica (per l'acqua 374 °C e 218 atm) (a tali condizioni le fasi liq e vapore non sono più distinguibili)
- a pressioni molto più alte di 760 mmHg, l' acqua esiste allo stato solido in diverse forme cristalline (non si vede nel diagramma sotto) .

Proprietà dell'acqua

a) ottimo solvente per ioni, composti ionici, molecole polari, biomolecole, gas

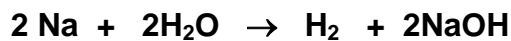
b) A 1 atm l'acqua bolle alla temperatura di 100 °C. Come per tutte le altre sostanze, durante la trasformazione è necessario fornire una certa quantità di calore (detto calore latente), che nel caso dell'acqua è più elevato di ogni altra sostanza nota: a condizioni di 100 °C e di 1 atm questo calore di vaporizzazione è infatti pari a 2501 kJ/kg, valore elevato per la presenza dei legami idrogeno.

c) *proprietà acido-base*

l'acqua è un anfotero, può comportarsi da acido o da base di B e L a seconda del partner. (fare esempi: l'acqua si comporta da acido con…………..; si comporta da base con……..)
Ka $_{H2O}$ = Kb $_{H2O}$ = $1 \cdot 10^{-14}$

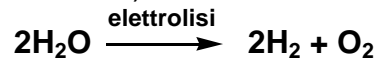
d) L'acqua pura è un *buon isolante elettrico* (cioè un cattivo conduttore, contiene pochissimi ioni idrogeno ed ossidrile). Ma, essendo anche un buon solvente, spesso reca in sé tracce di sali disciolti in essa, che, con i loro ioni la rendono un buon conduttore di elettricità.

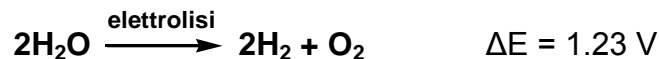
e) *proprietà ossido-riduttive:*
Può essere ossidante (es col sodio) riducendosi a H_2

$$2\,Na + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2NaOH$$

o riducente (es. con F_2) ossidandosi a O_2.

$$F_2 + 2H_2O \rightarrow 2HF + O_2$$

Può fare entrambe le cose per elettrolisi (il prodotto di riduzione dell'acqua è H_2, il prodotto di ossidazione è O_2)

$$2H_2O \xrightarrow{\text{elettrolisi}} 2H_2 + O_2$$

Elettrolisi dell'acqua
L'acqua pura ha bassa conducibilità, quindi per fare l'elettrolisi dell'acqua occorre aggiungere un elettrolita inerte che ne aumenti la capacità di condurre elettricità.

$$2H_2O \xrightarrow{\text{elettrolisi}} 2H_2 + O_2 \qquad \Delta E = 1.23\ V$$

La reazione ha un potenziale termodinamico di elettrolisi ΔE di 1.23 Volt (cioè la ddp necessaria per l'elettrolisi è > di 1.23 V)
(quanti litri di H_2, misurato in condizioni standard, si producono al passaggio di 1 F? quanti di ossigeno?)

Il sodio è un metallo degenere: è anzi un metallo solo nel significato chimico della parola, non certo in quello del linguaggio quotidiano. Non è né rigido né elastico, è anzi molle come la cera; non è lucente, o meglio, lo è solo se conservato con attenzioni maniache, poiché altrimenti reagisce in pochi istanti con l'aria ricoprendosi di una brutta cotenna ruvida: con anche maggiore rapidità reagisce con l'acqua, sulla quale galleggia (un metallo che galleggia!) danzando freneticamente e svolgendo idrogeno.

P. Levi "Il sistema periodico" Einaudi 1965

I GRUPPO – Metalli alcalini

Li, Na, K, Rb, Cs, Fr (Fr è artificiale e radioattivo)

Configurazione elettronica esterna generale **ns^1** [↑]

Perdono facilmente un elettrone, hanno tutti bassi potenziali (= energia, = entalpia) di ionizzazione che diminuiscono nel gruppo dall'alto verso il basso (*perché?*), e raggiungono la configurazione elettronica del gas nobile che li precede.

$$M(g) \rightarrow M^+(g) + 1e^- \qquad \Delta H_{ion} = \text{valori positivi ma piccoli}$$

Gli ioni positivi M^+ sono più piccoli dell'atomo da cui derivano (*perché*?).
La energia di 2^a ionizzazione è molto più alta della 1^a perché è relativa alla rimozione di un elettrone interno da una particella già positiva e che ha la configurazione elettronica di un gas nobile

$$M^+(g) \rightarrow M^{2+}(g) + 1e^- \qquad \Delta H_{2°\ ion} = \text{valori positivi e grandi}$$

A causa della grande tendenza ad ossidarsi, i metalli alcalini non esistono in natura allo stato elementare (n.ox 0) perché sono troppo reattivi, si ossidano molto facilmente al n.ox +I

$$M(s) \rightarrow M^+(aq) + 1e^- \qquad E°_{rid} \text{ sono negativi,}$$

quindi allo stato elementare sono buoni riducenti ed il Li è il più riducente del gruppo.
Hanno carattere decisamente metallico sia per le proprietà fisiche (lucenti, duttili, malleabili, conduttori di calore ed elettricità) sia chimiche (basso p.ion, bassa affinità elettronica, bassa elettronegatività, con formazione di composti ionici in cui i metalli alcalini costituiscono gli ioni con carica positiva).

Le dimensioni atomiche aumentano dal Li al Fr scendendo nel gruppo perché aumenta il valore di n del livello di valenza e quindi la distanza degli elettroni dal nucleo.

L' **elettronegatività** degli elementi del primo gruppo è bassa e diminuisce lungo il gruppo.

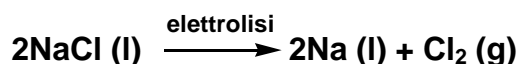
In natura si trovano come cationi monopositivi in sali, es NaCl (presente al 3% nell'acqua di mare, KCl all'0.8%) che è usato nell'industria chimica come materiale di partenza per produrre NaOH e Cl_2.
Altri sali di sodio importanti per loro applicazioni: sodio carbonato (Na_2CO_3) e bicarbonato $NaHCO_3$), solfato (Na_2SO_4), nitrato ($NaNO_3$, salnitro) e ipoclorito (NaClO).

Sali di potassio sono usati come fertilizzanti. Col termine **potassa** si intende un insieme di sali di potassio, mentre **potassa caustica** è KOH.

Elementi

Gli elementi del primo gruppo non esistono in natura allo stato elementare cioè con n^o ox. = 0 (Li, Na, K, ecc) , ma si ottengono per elettrolisi dei loro sali fusi.

Preparazione del Na elementare: processo Downs: elettrolisi di NaCl fuso.
Il fuso (liquido) ionico conduce la corrente permettendo lo spostamento degli ioni verso l'elettrodo si segno opposto

$$\mathbf{2NaCl\ (l) \xrightarrow{elettrolisi} 2Na\ (l) + Cl_2\ (g)}$$

Il Sodio elementare viene usato come riducente e come fluido refrigerante nelle centrali nucleari.

Na elementare reagisce violentemente con acqua sviluppando calore producendo idrogeno che, a contatto con l'aria, si incendia (ATTENZIONE !):

$$\mathbf{2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2}$$

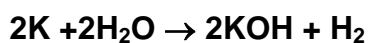
(vedi es. https://www.youtube.com/watch?v=2XwJJeupS3A)

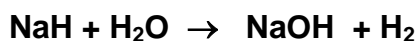
I metalli alcalini vanno conservati sotto etere di petrolio e bisogna evitare l'esposizione all'umidità e all'aria (altrimenti si ossidano).

Stati di ossidazione, legami, composti

Stato di ox unico e comune a tutti gli elementi del gruppo è solo +I, formano solo composti ionici (alcune rare eccezioni per Li).
Tutti gli elementi del 1° gruppo reagiscono con l'acqua dando idrossido e idrogeno, reazione sempre più violenta scendendo nel gruppo (*vedi il racconto "Potassio" da "Il Sistema Periodico" di Primo Levi*).

Hanno potenziali di riduzione molto negativi (= potenziali di ossidazione molto positivi) il più negativo è il Li per la sua alta energia di idratazione, ma con l'acqua reagisce più vivacemente il K per ragioni cinetiche.

$$2K + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2$$

Composti binari con l'idrogeno: sono idruri metallici es NaH, KH, sono ionici e riducenti (H^- si ossida a H_2)

$$NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2$$

Composti binari con l'ossigeno, Formano ossidi, perossidi e superossidi, tutti ionici

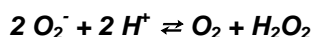
Ossidi: es. Na_2O.
Gli ossidi alcalini sono ionici, reagiscono con acqua dando idrossidi:

$$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$$

Perossidi: es Na_2O_2
Superossidi es. KO_2

I superossidi sono paramagnetici perchè contengono l'ossigeno con un elettrone spaiato

La superossido dismutasi (SOD) è un enzima che catalizza nella cellula la seguente reazione di demolizione del superossido:

$$2 O_2^- + 2 H^+ \rightleftarrows O_2 + H_2O_2$$

La superossido dismutasi (SOD)costituisce quindi un importante antiossidante presente in quasi tutte le cellule esposte all'ossigeno.

Composti ternari, gli idrossidi MOH:
La soda caustica **NaOH** e la potassa caustica **KOH** sono solidi ionici, sono basi fortissime, molto corrosive e pericolose, anche molto solubili in acqua, le loro soluzioni possono raggiungere alti valori di pH, mentre LiOH è meno solubile in acqua.

NaOH si ottiene come sottoprodotto nella elettrolisi di NaCl acquoso,

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{elettrolisi}} 2NaOH + Cl_2 + H_2$$

NaOH si usa per fare saponi (che sono sali sodici degli acidi grassi)

Tutti gli idrossidi alcalini reagiscono con CO_2 per dare i carbonati (reazione acido-base)

es $$2KOH + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + H_2O$$

*Il termine **soda** è pericolosamente ambiguo: **soda** è il carbonato di sodio, ma oggi è usato come abbreviazione di **soda caustica** cioè NaOH, mentre la **soda da cocktail** (whisky and soda) è una soluzione contenente CO_2 ("gassata") che generalmente si genera sciogliendo la CO_2 gassosa in acqua oppure ottenendola per reazione del carbonato di sodio + un acido commestibile tipo acido citrico.*

Sali Come tutti i composti ionici, i sali del metalli alcalini sono, a condizioni ambientali, allo stato solido. Il seguente schema spiega, in base alle energie coinvolte nel processo di formazione del sale (KI) dai suoi elementi, perchè in natura si trova il sale e non gli elementi

Ciclo Born-Haber es. formazione di KI dai suoi elementi

$K(s) + I_2 (g) \rightarrow KI (s)$ questa reazione si può scomporre in vari steps e si può fare un bilancio energetico (energia spesa per far avvenire un processo è +, energia emessa da un processo è -):

Reazione	Energia spesa	Energia emessa	Descrizione
$K (s) \rightarrow K (g)$	+ 82 kJ/mol		energia sublimazione del K metallico.
$½ I_2 (s) \rightarrow ½ I_2 (g)$	+ 10 kJ/½mole		energia sublimazione di I_2
$½ I_2 (g) \rightarrow I (g)$	+ 151 kJ/½mole		energia legame di I_2
$K (g) \rightarrow K^+ (g) + 1e^-$	+ 418 kJ/mol		energia di ionizzazione di K
$I(g) + 1e^- \rightarrow I^- (g)$		-295 kJ/mol	affinità elettronica di I
$K^+ (g) + I^- (g) \rightarrow KI (s)$		-649 kJ/mol	energia reticolare di KI
	+661 kJ/mol (spesa)	-944 kJ/mol (emessa)	
			tot. -283 kJ/mol

Il processo totale con formazione di KI allo stato solido dagli elementi porta quindi ad una energia minore rispetto al sistema dato da K e I_2 separati

Perché i Sali di sodio o potassio sono quasi tutti solubili in acqua?

Sono solubili i composti che hanno un ΔH di solubilizzazione negativo oppure positivo ma piccolo (come NaCl). L'entropia (ΔS) della solubilizzazione è sempre positiva.

Gli ioni del primo gruppo non danno idrolisi

(perché? Dire cosa succede quando si mette NaCl in acqua)

Biologia

Na^+ e K^+ presenti nelle cellule, hanno ruoli diversi come l'equilibrio osmotico e il potenziale di membrana.

Na^+ e K^+ sono presenti nel plasma del sangue Na^+ = 0.15 M, K^+ = 0.005 M

mentre nelle cellule Na^+ = 0.005M, K^+ = 0.16 M

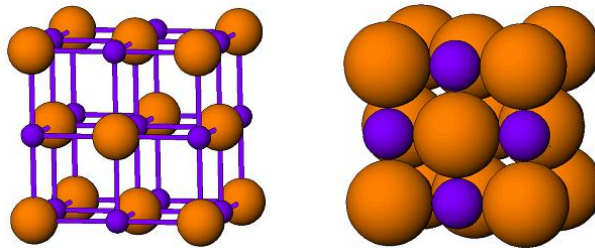
Usi di alcuni composti

- Sali di litio: Li_2CO_3 è un farmaco usato come antipsicotico.
- NaOH base forte di utilizzo industriale, es produzione dei saponi
- Na_2CO_3: detta soda Solvay, esistono giacimenti in America e viene prodotta industrialmente, molto usata per produzione di detergenti e come componente del vetro (come Na_2O)
- Na_2SO_4 nella carta, nei saponi, nei vetri

- $NaHCO_3$ carbonato acido, componente del lievito chimico in polvere, in combinazione con un acido. Aggiungendo umidità sviluppa CO_2 che fa gonfiare la pasta.
- NaClO ipoclorito di sodio, ossidante (la forma stabile del cloro e' Cl^-) contenuto in detergenti e disinfettanti (candeggina, varechina, amuchina), si prepara per dismutazione del cloro in ambiente basico:

$$\mathbf{Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaClO + NaCl + H_2O}$$

- Concimi potassici sono a base di KNO_3

Cloruro di sodio – struttura del solido

II GRUPPO, metalli alcalino-terrosi

Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra (radio, molto raro e radioattivo)

Configurazione elettronica esterna generale del gruppo **ns^2** ↓↑

Be elemento particolare rispetto a tutti gli altri del gruppo, ha carattere di semimetallo, l'energia di ionizzazione del Be è così alta che i suoi composti sono tipicamente covalenti.

E' sempre bivalente, promuovendo un elettrone all'orbitale 2p ↑ ↑

Gli altri elementi del gruppo hanno carattere prevalentemente metallico, perdono facilmente due elettroni (*perchè 2 qui e 1 nel primo gruppo? risposta: la perdita del secondo elettrone richiede energia relativamente grande, ma in tal modo lo ione M^{2+} ha la configurazione elettronica del gas nobile che lo precede, inoltre formando composti ionici, quindi allo stato solido, hanno energia reticolare sufficientemente elevata da compensare largamente quella richiesta per il processo di ionizzazione.)* Hanno bassi pot. di 1a e 2a ionizzazione, che diminuiscono nel gruppo dall'alto verso il basso (*perché?: sempre per la maggiore distanza dal nucleo dell' elettrone che viene sottratto*) raggiungendo la configurazione del gas nobile che li precede. La energia di 2a ionizzazione è più alta di quella della prima perchè viene tolto un elettrone da una particella già carica, la 3a è altissima (*perchè? un elettrone dovrebbe essere sottratto da una particella che è bipositiva e che ha la configurazione elettronica del gas nobile*).
Esempio:

$Mg(g) \rightarrow Mg^{+}(g) + 1e^{-}$ 1a ionizzazione 738 kJ/mol

$Mg^{+}(g) \rightarrow Mg^{2+}(g) + 1e^{-}$ 2a ionizzazione 1451 kJ/mol

$Mg^{2+}(g) \rightarrow Mg^{3+}(g) + 1e^{-}$ 3a ionizzazione 7732 kJ/mol

Escludendo da questi discorsi il berillio che, come vedremo, ha caratteristiche speciali, tutti gli altri elementi del gruppo hanno carattere decisamente metallico sia per le proprietà fisiche (conduttori, teneri) sia chimiche (bassi pot. ionizzazione, bassa affinità elettronica, bassa elettronegatività, formazione di ioni bipositivi).

Non esistono in natura allo stato elementare (n.ox 0) perché sono troppo reattivi, si ossidano molto facilmente passando al n.ox +2

$$M(s) \rightarrow M^{2+}(aq) + 2e^{-}$$

i potenziali normali di riduzione, E°rid, sono molto negativi, e gli elementi sono forti riducenti.

Le dimensioni atomiche aumentano dal Be al Ra (*perché?*)

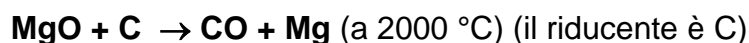
Hanno bassa elettronegatività.

Stato elementare

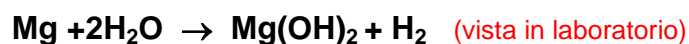
Non esistono in natura come elementi, ma come sali, nei quali gli elementi del 2 gruppo sono presenti come cationi bipositivi, es $CaCO_3$ e $MgCl_2$ componenti di molte rocce e presenti nell'acqua di mare.
Gli elementi (Mg, Ca, Sr) si ottengono per elettrolisi dei sali fusi:

$$\mathbf{MgCl_{2(liq)} \xrightarrow{elettrolisi} Mg\ (liq) + Cl_2\ (gas)}$$

o per riduzione chimica, mettendo un riducente come il carbone

$$\mathbf{MgO + C \rightarrow CO + Mg} \text{ (a 2000 °C) (il riducente è C)}$$

Usi degli elementi
Mg è un componente di leghe metalliche leggere.

Gli elementi reagiscono con acqua, la riducono, ma con cinetica più lenta rispetto agli elementi del I gruppo (sono meno reattivi)

$$\mathbf{Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2} \text{ (vista in laboratorio)}$$

Stati di ossidazione, legami, composti

Stato di ox comune è solo +II, formano solo composti ionici (eccetto il Be che forma legami covalenti).
Tutti gli elementi del 2° gruppo reagiscono con l'acqua dando idrossidi e idrogeno.
Gli elementi hanno potenziali di riduzione molto negativi, grande tendenza ad ossidarsi, e quindi sono forti riducenti.

Composti binari con l'idrogeno
Formano idruri metallici es MgH_2, CaH_2, che sono ionici.

BeH_2 è covalente: **H-Be-H** struttura a ottetto incompleto a 4 el, ibridazione del Be sp, geometria lineare, molecola apolare.

<u>Composti binari con l'ossigeno,</u>

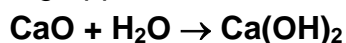
MgO, CaO, SrO, BaO sono ossidi basici, ionici

Gli elementi del **II** gruppo con l'ossigeno formano ossidi, perossidi e superossidi.
(Scrivere formule di struttura di O_2, O_2^-, O_2^{2-})

Ossidi: CaO (calce spenta) si ottiene dal riscaldamento del <u>carbonato di Ca</u> (reperibile in natura):

$$CaCO_3 + \text{calore} \rightarrow CaO + CO_2$$

Gli ossidi degli elementi del 2° gruppo sono ionici e con acqua danno idrossidi

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$

Perossidi es **CaO_2**

Superossidi es **$Ca(O_2)_2$**

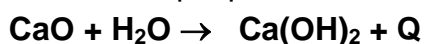
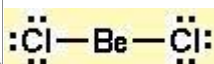
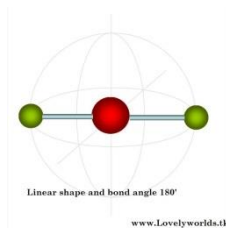
<u>Composti ternari con O e H: idrossidi</u>

$Be(OH)_2$ è covalente, anfotero

HO—Be—OH

Idrossidi di Ca e Mg sono molto comuni, sono <u>basi forti</u>, ma poco solubili, es.
$Ca(OH)_2$ calce spenta, usata in edilizia, si ottiene da rocce contenenti carbonato:

$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ decarbonatazione, si ottiene a 900 °C e poi
CaO, calce viva, con acqua produce calce spenta (idrossido di calcio)

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + Q$$

<u>Alogenuri di Be</u>
Non sono sali, sono composti covalenti, es. **$BeCl_2$**

Sali

Gli altri elementi del 2 gruppo con gli alogeni formano Sali (alogenuri), ionici.

Sapresti scrivere il Ciclo Born-Haber es. per $MgCl_2$?

Altri Sali: $CaCO_3$ calcare, costituente base dei marmi e' fondamentale nella edilizia

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ gesso, usato in edilizia

CaF_2 fluorite

$MgCO_3$ magnesite (calamite)

$3MgO.4SiO_2.H_2O$ asbesto

$BaSO_4$ sospensione acquosa usata per radiografie apparato digerente, lascia passare raggi x.

Negli organismi viventi

Ca^{2+} e Mg^{2+} nel corpo regolano la pressione sangue e l'attività muscolare.

Denti e ossa contengono $\mathbf{Ca_3(PO_4)_2}$.

I calcoli renali sono costituiti in gran parte di sali di calcio poco solubili (es **ossalato e fosfato di calcio).**

Mg^{2+} è contenuto nella clorofilla.

Durezza dell'acqua: costituita da sali di Ca^{2+} e Mg^{2+}

Dove in un cristallo d'alluminio il caso disperde degli atomi di cromo,
là la trasparenza si colora d'un rosso cupo: così sotto i nostri passi fiorivano i rubini.
I. Calvino "I cristalli", 1967

III GRUPPO, elementi detti "terrosi"

B, Al, Ga, In, Tl

Configurazione generale del gruppo: $\mathbf{ns^2np^1}$ ↓↑ | ↑ | | |

Come proprietà chimiche, il B è un non metallo; l'Al e' un semimetallo e dà composti anfoteri.

Configurazione di valenza generale è $\mathbf{ns^1\ np^2}$ (trivalenti) ↑ | ↑ | ↑ | |

Le dimensioni atomiche aumentano dal primo (B) all'ultimo (Tl) come in tutti i gruppi.

Descriveremo il Boro e l'Alluminio.

BORO

elemento

E' un non metallo, non esiste in natura allo stato elementare, ma solo nello stato +III, come composti, in alcuni minerali.

Il boro elementare è usato in leghe metalliche (acciai al boro) e anche come moderatore di reazioni nucleari.

BORO: Stati di ossidazione, legami, composti

Stato di ossidazione unico del boro è +III, forma solo legami covalenti e solo legami semplici.

La chimica del boro è dominata dal comportamento da acidi di Lewis di molti composti, dovuto al fatto che il boro trivalente ha un orbitale p vuoto.

Composti binari con l'idrogeno

BH_3 idruro di boro (idrogeno ha n.ox –I), struttura a ottetto incompleto a 6 elettroni, ibr sp^2, geometria triangolare, angoli HBH = 120°.

BH_3 è un acido di Lewis e può reagire con H^- per formare idruri complessi es. BH_4^-, tetraedrico.

$$\mathbf{BH_3 + NaH \rightarrow NaBH_4}$$

L'idruro complesso $NaBH_4$ tetraidroborato di sodio (o sodioboroidruro) è usato come riducente in chimica organica, in solvente non acquoso.

Composti binari con l'ossigeno

B_2O_3 anidride borica è un composto covalente.

Componente del vetro pyrex, vetro al borosilicato, resistente al calore, contiene ≈ 7% di anidride borica.

L'anidride borica ha una struttura controversa.

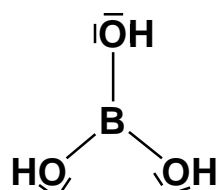
Con l'acqua (3 molecole) dà l'acido (orto)borico:

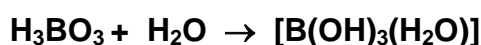
$$\mathbf{B_2O_3 + 3\ H_2O \rightarrow 2H_3BO_3}$$

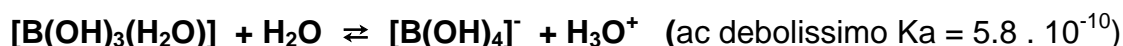
Composti ternari

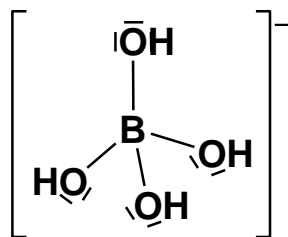
Acido (orto)borico, $\mathbf{H_3BO_3}$, è un solido, acido debolissimo in acqua anche alla prima dissociazione.

Struttura con geometria a triangolo equilatero, angoli 120° , B sp^2

OH
B
HO OH

In realtà in acqua si comporta da acido di Lewis, coordina l'acqua accettando da essa un doppietto di elettroni e formando $\mathbf{[B(OH)_3(H_2O)]}$,

$$\mathbf{H_3BO_3 + H_2O \rightarrow [B(OH)_3(H_2O)]}$$

Questo, a sua volta, è un acido di Bronsted e Lowry cioè cede un protone all'acqua

$$\mathbf{[B(OH)_3(H_2O)] + H_2O \rightleftarrows [B(OH)_4]^- + H_3O^+} \quad \text{(ac debolissimo Ka = 5.8 . } 10^{-10}\text{)}$$

e forma lo ione (tetraidrosso)borato, la cui struttura è tetraedrica regolare, B sp^3:

$$[B(OH)_4]^-$$

Boric acid does not dissociate in *aqueous solution* as a *Brønsted acid*, but is a *Lewis acid* which interacts with *water* molecules to form the *tetrahydroxyborate* ion, as confirmed by *Raman spectroscopy*:

$B(OH)_3 + H_2O \rightleftharpoons B(OH)^-_4 + H^+$ ($K_a = 5.8x10^{-10}$ mol/l; $pK_a = 9.24$)

Se l'acido ortoborico viene scaldato, si disidrata e forma acido **metaborico HBO_2.**

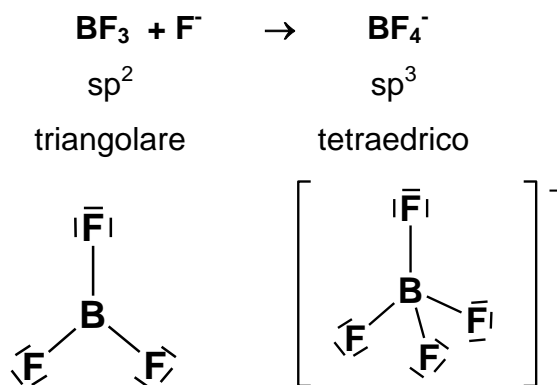
Esiste anche **l'ac piroborico $H_4B_2O_5$** (n.ox del B sempre +III)

Il perborato di sodio usato come sbiancante nei detersivi è metaborato di sodio con perossido di idrogeno ($NaBO_2 \cdot H_2O_2$)

Alogenuri del Boro

BF_3, BCl_3 ecc, non sono sali *(perché non possiamo definirli sali?)*, sono covalenti, e sono acidi di Lewis:

$$BF_3 + F^- \rightarrow BF_4^-$$

sp^2	sp^3
triangolare	tetraedrico

ALLUMINIO

Configurazione elettronica esterna **$3s^2$ $3p^1$**

L'elemento, come proprietà fisiche, è un metallo.

Dal punto di vista chimico è un <u>semimetallo</u> (dà composti anfoteri)

Elemento

L'alluminio metallico (stato ox 0) ha utilizzi sempre più ampi, perché è un metallo leggero e resistente e anche perché non si ossida per il fenomeno della passivazione (si ricopre di un sottile film continuo di ossido che impedisce l'ulteriore ossidazione della massa interna).

E' il metallo più abbondante sulla crosta terrestre, ma in natura esiste in forma di composti (in stato di ox +III) presenti in alcuni minerali, es la bauxite.

<u>Preparazione alluminio metallico</u>

Al si prepara per elettrolisi di Al_2O_3 fuso.

$$\mathbf{2\ Al_2O_3(l) \xrightarrow{elettrolisi} 4\ Al\ \ + 3\ O_2}$$

(riduzione catodica $Al^{3+} + 3\ e^- \rightarrow Al$ per 1equivalente di Al = 9 g occorre 1 F. Per 1 mole = 27 g occorrono 3 F. quanti coulomb occorrono per una lattina che pesa circa 18 g?)

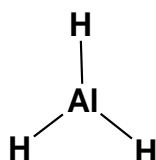
Il processo, sia per le alte temperature che per la quantità di corrente richiesta, è costoso. Oggi è raccomandato il riciclo, economicamente più conveniente.

ALLUMINIO: Stati di ossidazione, legami, composti

Stato di ossidazione è solo +III, forma sia legami ionici, es perclorato $Al(ClO_4)_3$, che covalenti (forma solo legami semplici) es $AlCl_3$

La chimica dell'alluminio è caratterizzata dal **<u>comportamento anfotero</u>** di molti suoi composti.

<u>Composti binari con l'idrogeno</u>

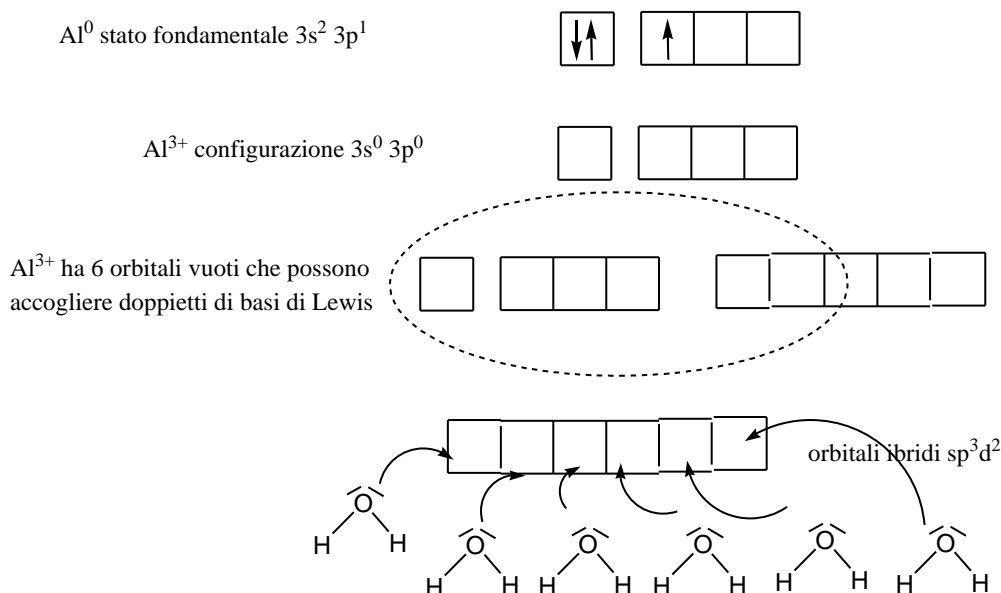
AlH_3 idruro di alluminio (H n.ox –I), struttura a ottetto incompleto a 6 el, ibr sp^2, geometria triangolare, angoli HAlH = 120°.

Composti binari con l'ossigeno

Con l'acqua l'allumina forma l'idrossido

$$\mathbf{Al_2O_3 + 3\ H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3}$$

Al_2O_3 anidra cristallizzata è il costituente principale di molte pietre preziose, il cui colore è dovuto a impurezze (cromo, Cr^{+3} per il rosso rubino, Fe e Ti per lo zaffiro)

Composti ternari con H e O: idrossido di alluminio

Idrossido di alluminio è un anfotero, in realtà è **$[Al(OH)_3(H_2O)_3]$** perché l'alluminio ha 6 legami covalenti (n. di coordinazione 6).

Se prendiamo un sale di Al(III), es $Al(ClO_4)_3$ e lo mettiamo in soluzione acquosa, tamponata a diversi valori di pH, l'Al ha leganti e carica diversa a seconda del pH (anfoterismo).

Partendo da pH molto acido e aumentandolo progressivamente per aggiunta di una base, si hanno queste specie:

soluzione inizialmente a pH acido, poi si aumenta progressivamente il pH (aggiungo OH^-)

$[Al(H_2O)_6]^{3+}$

$[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ — Al si comporta da metallo, è il catione

$[Al(H_2O)_4(OH)_2]^{+}$

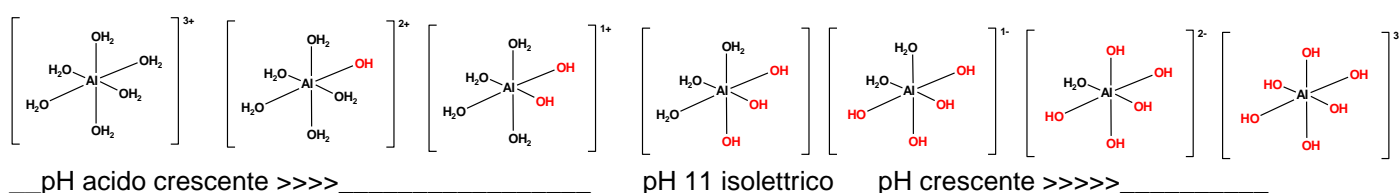
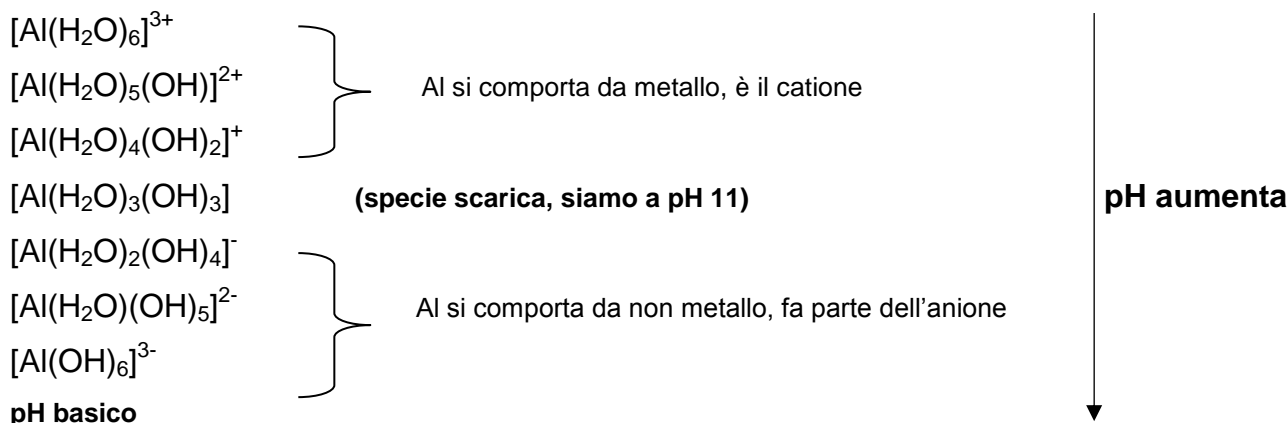
$[Al(H_2O)_3(OH)_3]$ **(specie scarica, siamo a pH 11)** — **pH aumenta**

$[Al(H_2O)_2(OH)_4]^{-}$

$[Al(H_2O)(OH)_5]^{2-}$ — Al si comporta da non metallo, fa parte dell'anione

$[Al(OH)_6]^{3-}$

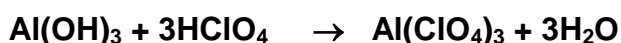
pH basico

__pH acido crescente >>>>__________________ pH 11 isolettrico pH crescente >>>>>___________

tra 0 e 11 l'idrossido di alluminio si comporta da base (Al è nel catione)

tra 11 e 14 l'idrossido di alluminio si comporta da ossiacido (Al è nell'anione)

pH = 11 è il **punto isoelettrico** (la specie è $[Al(H_2O)_3(OH)_3]$, specie scarica, alla quale corrisponde la minima solubilità in acqua.

$Al(OH)_3$, con un acido, si comporta da idrossido:

$$\mathbf{Al(OH)_3 + 3HClO_4 \rightarrow Al(ClO_4)_3 + 3H_2O}$$

(in realtà è $\mathbf{[Al(H_2O)_6](ClO_4)_3}$, perclorato di alluminio esaidrato (Al^{3+} è il catione).

$Al(OH)_3$, con una base, si comporta da acido di Lewis:

$$\mathbf{Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow Na[Al(OH)_4]}$$

tetraidrossoalluminato di sodio (Al nell'anione), in realtà è $\mathbf{Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]}$.

Sali

$Al(ClO_4)_3$ in acqua dà idrolisi acida $pk_a = 4.95$.

Alogenuri di Al

Non sono sali, sono covalenti, e sono acidi di Lewis es.

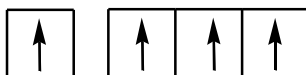
$$\mathbf{AlF_3 + 3F^- \rightarrow AlF_6^{3-}}$$

"Dai diamanti non nasce niente, dal letame nascono i fior"

F. De Andrè, Via del Campo

IV GRUPPO

Configurazione generale **ns^2np^2**

Configurazione di valenza comune a C, Si e Ge (tetravalenti)

	propr chimiche	***propr fisiche***
C	non metallo	non metallo
Si	non metallo	semimetallo
Ge	anfotero	semimetallo
Sn	anfotero	metallo
Pb	anfotero	metallo

Come proprietà chimiche, il C e Si sono non metalli, Ge, Sn, Pb sono semimetalli e danno composti anfoteri.

Le dimensioni atomiche aumentano dal C al Pb

Parleremo del **carbonio e del silicio,** con cenni per gli altri elementi del gruppo

CARBONIO

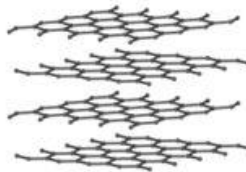
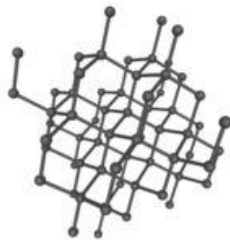
Elemento

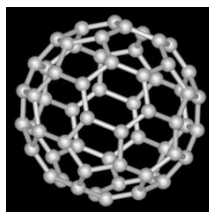
Il carbonio esiste in natura, **come elemento,** in 2 stati allotropici, entrambi solidi covalenti.

- *diamante* : C tetraedrici sp^3 , isolante
- *grafite*: C sp^2 legati tra loro a formare degli strati (piani), ci sono elettroni in orbitali π delocalizzati su tutto lo strato, conduce la corrente lungo gli strati;

La forma cristallina piu' stabile e' la grafite (meno ordinata) e la conversione del diamante a grafite

$$\mathbf{C(diam) \rightarrow C(graf) \qquad \Delta G = -2.89\ kJ/mole}$$

è spontanea a temperatura ambiente, quindi la grafite è la forma termodinamicamente stabile e il diamante tende spontaneamente a trasformarsi in grafite, ma la trasformazione è molto lenta (aspetto cinetico), impiega milioni di anni e quindi non è percettibile.

Diamante *Grafite*

esiste anche un altro stato allotropico del carbonio, più raro, detto **fullerene**, scoperto negli anni ‘80

fullerene

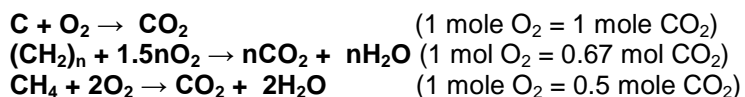
Harold Kroto, dall'University of Sussex, James Heath, Sean O'Brien, Robert Curl e Richard Smalley, dalla Rice University, scoprirono il C_{60} e gli altri fullereni nel 1985 e hanno ricevuto il premio Nobel per la chimica nel 1996.

Il carbone è uno dei **combustibili fossili** più comuni.

(quali sono i combustibili fossili? carbone, petrolio, metano)

Per le combustioni occorre considerare:

Quantità di CO_2 prodotta per unità di energia (Joule) prodotta = EFFICIENZA CARBONICA

$\mathbf{C + O_2 \rightarrow CO_2}$ (1 mole O_2 = 1 mole CO_2)
$\mathbf{(CH_2)_n + 1.5nO_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O}$ (1 mol O_2 = 0.67 mol CO_2)
$\mathbf{CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O}$ (1 mole O_2 = 0.5 mole CO_2)

Per mole di O_2 (proporzionale a calore prodotto) il metano è il combustibile che produce meno CO_2, seguito dal petrolio, poi carbone, il più inquinante.

Isotopi: il C ha 3 isotopi. I piu' abbondanti sono il ^{12}**C** ≈ 98,890% e il ^{13}C ≈ 1,108 %

L'isotopo ^{14}**C**, presente in tracce, è radioattivo ed è importante perché usato per la datazione di reperti archeologici ($t_{1/2}$ = 5730 anni).

Grazie alla sua lunga emivita rispetto alla vita degli organismi viventi, il carbonio-14 rimane integrato in ogni sistema organico vivente. Dopo la morte, l'organismo smette di assumere carbonio-14. La quantità dell'isotopo presente nell'organismo nell'istante della sua morte, andrà via via affievolendosi negli anni a causa del decadimento radioattivo. Questo principio è sfruttato nella datazione radiometrica di campioni organici, tecnica con la quale si misura la quantità residua di carbonio-14 presente in un reperto archeologico organico (come un fossile o una struttura in legno): conoscendo la curva di decadimento e la quantità iniziale di carbonio-14 presente nel reperto quando la sua struttura organica era ancora vitale (ovvero un istante prima di morire), si può facilmente stabilire quanti anni sono trascorsi dalla morte dell'organismo. In generale, è possibile radiodatare solo reperti risalenti fino a 40 000 - 60 000 anni fa.

CARBONIO: Stati di ossidazione, legami, composti

Sono noti più di un milione di composti del carbonio e continuamente ne vengono preparati dei nuovi. Sono oggetto della Chimica Organica.

Stati di ossidazione sono moltissimi, anche non interi (es. in C_3H_8 il C è - 2.67).

Comuni sono +2, +4 e -4.

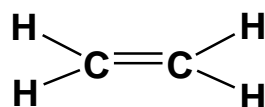
Il carbonio forma solo legami covalenti. Può formare legami semplici, doppi e tripli.

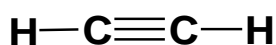
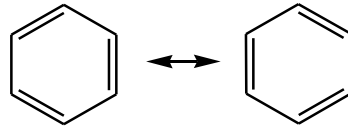
Il carbonio ha grande tendenza a formare catene lunghe di legami C-C.

Composti binari con l'idrogeno

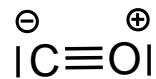
Sono gli idrocarburi, esempi:

- Saturi es metano, etano, C sp^3 tetraedrico

- Insaturi con doppi legami es. etilene, C sp^2 triangolare

- con tripli legami es acetilene, C sp lineare

H—C≡C—H

- Aromatici es. benzene, C sp^2, molecola geometria esagonale

Composti binari con l'ossigeno

CO monossido di carbonio,

$$^{\ominus}|C \equiv O|^{\oplus}$$

Il monossido di carbonio è un gas molto tossico, si lega irreversibilmente al ferro dell'emoglobina formando la carbossiemoglobina, impedendo il trasporto dell'ossigeno. Può formarsi in luoghi dove le combustioni avvengono con scarsa ventilazione (anche stufe), è la causa di molti incidenti mortali.

CO_2 anidride carbonica

Si forma es. dalla combustione del carbone e di idrocarburi.

Carbonio sp, geometria lineare, contiene 2 legami C=O polari uguali e opposti, quindi la molecola è apolare. Per questo è un gas in condizioni ambientali.

$$\bar{\underline{O}} = C = \bar{\underline{O}}$$

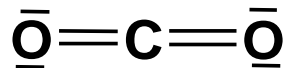
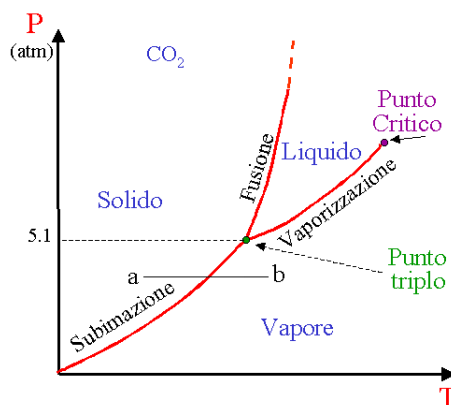
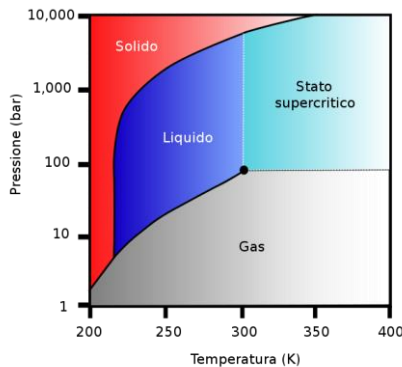



Diagramma di stato della CO_2

Il punto triplo (P = 5.1 atm, -56.6 °C) ha P> P amb e quindi è possibile la sublimazione della CO_2 a P ambientale.

La CO_2 è usata come fluido supercritico, per le sue ottime proprietà solventi.

Un fluido si dice essere in uno **stato supercritico** (e si dice **fluido supercritico**) quando si trova in condizioni di temperatura superiore alla temperatura critica e pressione superiore alla pressione critica. In queste condizioni le proprietà del fluido sono in parte analoghe a quelle di un liquido (ad esempio la densità) ed in parte simili e quelle di un gas (ad esempio la viscosità).

(Per la CO_2 Pcritica = 72.8 atm, t critica =304,1 K, vedi diagramma sotto)

Si usano per tecniche di estrazione: es per decaffeinare i chicchi non tostati del caffè, nell'estrazione di luppolo per la produzione di birra e la produzione di olii essenziali e prodotti farmaceutici derivati da vegetali.

Wikipedia: Nonostante la sua piccola concentrazione, la CO_2 è un componente fondamentale dell'atmosfera terrestre perché - insieme al vapore acqueo e al metano - intrappola la radiazione infrarossa della luce solare riflettendola nuovamente verso la superficie terrestre (il cosiddetto ***effetto serra***) impedendo alla Terra di raffreddarsi. I vulcani rilasciano in atmosfera circa 130 - 230 milioni di tonnellate di biossido di carbonio ogni anno, ma questa quantità rappresenta meno dell'1% della quantità di biossido di carbonio totale liberata in atmosfera dalle attività umane, che è pari a 27 miliardi di tonnellate all'anno: 50.000 tonnellate al minuto. La conc atmosferica è circa 390 ppm. Si stima che la concentrazione atmosferica di biossido di carbonio prima della rivoluzione industriale fosse 280 ppm, e che quindi sia aumentata del 35% dai tempi della rivoluzione industriale e del 20% dal 1958. La combustione dei combustibili fossili (carbone, petrolio) è la causa di questo aumento per il 64%, mentre la deforestazione è la seconda con il 34%.

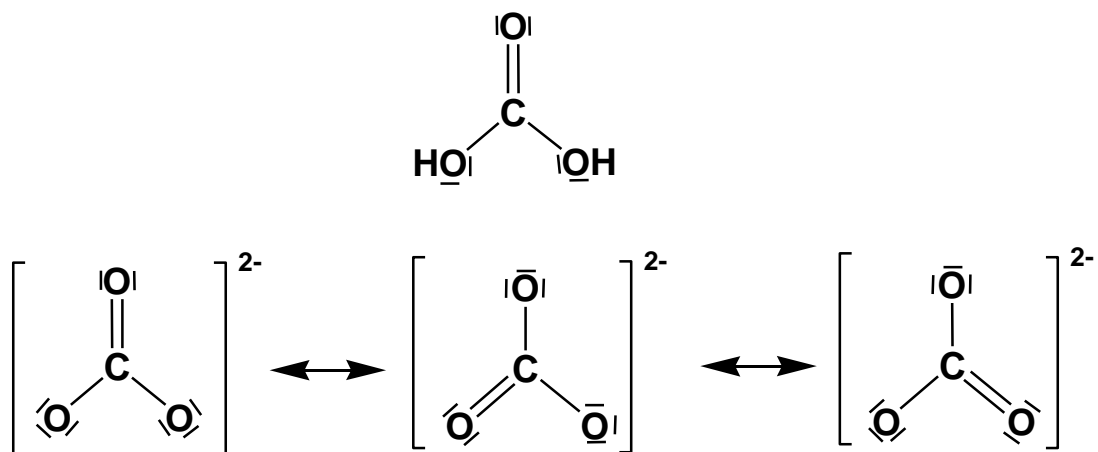
La teoria del *riscaldamento globale* compare nella letteratura scientifica per la prima volta alla fine del XIX secolo. L'aumento della quantità di anidride carbonica nell'atmosfera va a incrementare l'effetto serra e contribuisce quindi a un aumento della temperatura media del pianeta, al quale gli ecosistemi non hanno il tempo necessario per adattarsi.

Protocollo di Kyōto, 1987, è un accordo in cui le nazioni si impegnano a limitare e ridurre le emissioni di biossido di carbonio, affinché la sua concentrazione resti al di sotto di 450 ppm: nell'ultimo decennio (1999-2009) il livello di biossido di carbonio nell'aria è aumentato di 2 ppm all'anno, ed è in costante accelerazione. Se le emissioni non saranno ridotte secondo gli accordi, il livello di soglia stabilito a Kyōto verrà quindi superato nel 2030 circa. Secondo i modelli climatologici più seguiti il superamento di questa soglia porterebbe la temperatura media della terra ad aumentare di due gradi, e il livello dei mari a innalzarsi di almeno un metro entro il 2040.

Composti ternari con H e C

$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$ in realtà in acqua l'equilibrio è spostato a sinistra.

Acido carbonico, debole biprotico. Forma carbonati CO_3^{2-} e bicarbonati HCO_3^-

la ibridazione del C è sp^2, geometria triangolo equilatero, l’angolo OĈO è 120°

Sali

Carbonati e bicarbonati danno idrolisi basica *(scrivere gli equilibri, il carbonato è una base bifunzionale, il bicarbonato è monofunzionale)*

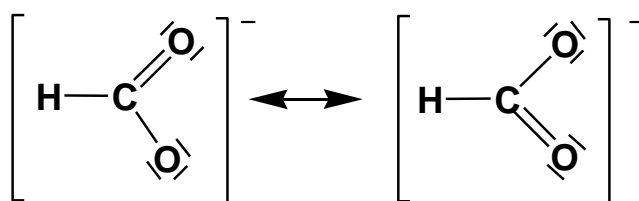
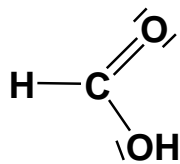
Carbonato di sodio = soda

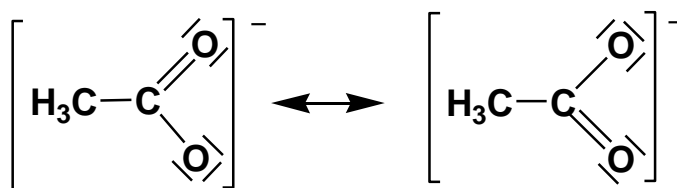
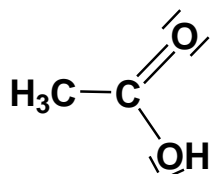
Alogenuri del carbonio

Es CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4

Altri composti visti in Chimica generale

Acidi carbossilici: contengono il gruppo funzionale COOH, ad es. con 1 atomo di C acido formico e con 2 atomi di C acido acetico:

Acido formico HCOOH e ione formiato $HCOO^-$

Acido acetico CH_3COOH e ione acetato CH_3COO^-

altri, vari

Acido cianidrico HCN (è un gas molto velenoso, è acido debole in soluzione acquosa), anione CN^- cianuro

H—C≡N [|C≡N|]⁻

Wiki: Zyklon B *era il nome commerciale di un agente fumigante a base di acido cianidrico (o acido prussico) utilizzato come agente tossico nelle camere a gas di alcuni campi di sterminio nazisti.*

SILICIO

Configurazione elettronica esterna $3s^2 3p^2$

L'elemento, come proprietà fisiche è un semimetallo, semiconduttore, la struttura è simile a quella del diamante.

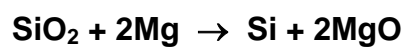
Dal punto di vista chimico è un non metallo.

Elemento

In natura il silicio esiste in forma di composti ossigenati, i silicati (in stato di ox +IV), presenti in molti minerali (es. granito) e nella sabbia. Anche il quarzo è costituito da SiO_2.

Il silicio elementare (stato ox 0) ha utilizzi sempre più ampi, per le proprietà di **semiconduttore**.

Il silicio elementare, che non esiste in natura, si prepara per riduzione chimica del biossido di silicio con Mg(che è il riducente)

$$\mathbf{SiO_2 + 2Mg \rightarrow Si + 2MgO}$$

SILICIO: Stati di ossidazione, legami, composti

Lo stato di ossidazione comune è solo +IV (-IV solo nei composti con idrogeno), forma solo legami covalenti (<u>solo legami semplici</u>) .

Il silicio forma un gran numero di composti in cui è alternato all'ossigeno Si-O-Si-O-Si ecc.

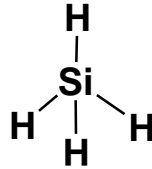
Questa differenza col carbonio (che forma legami C-C e C-H) è dovuta al contenuto energetico dei legami:

C-C	**348 KJ/mol**	Si-Si	222	KJ/mol
C-H	**413 KJ/mol**	Si-H	323	KJ/mol
C-O	358 KJ/mol	**Si-O**	**452**	**KJ/mol**

per il silicio, Si-O è il legame che, formandosi, emette più energia.

<u>Composti binari con l'idrogeno</u>

SiH_4 silano (H n.ox +I), Si, ibr sp^3, geometria tetraedrica, angoli HSiH = 109.5°.

H
Si
H H
H

Esiste un gruppo non numerosissimo di composti detti silani di formula Si_nH_{2n+2} analoga agli alcani.

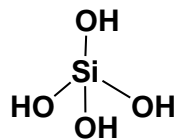
Composti binari con l'ossigeno

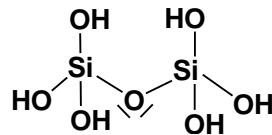
SiO_2, anidride silicica o silice, è un solido bianco, covalente.

Composti ternari con H e O

La silice è un'anidride e reagisce con l'acqua per dare ossiacidi

$$\mathbf{SiO_2 + 2\ H_2O \rightarrow H_4SiO_4}$$ acido ortosilicico

OH
Si
HO OH
OH

e sue forme polimeriche es.

OH HO
Si Si
HO O OH
OH OH

Anche l' acido metasilicico **H_2SiO_3** è polimerico.

Sali

Silicati - comuni nei minerali sono gli ortosilicati (es Ca_2SiO_4) e i metasilicati ($CaSiO_3$)

Il vetro e anche l'amianto sono costituiti da silicati.

GERMANIO

Semimetallo, solo composti covalenti

STAGNO

Sn^{2+} carattere metallico, forma composti covalenti e ionici: lo ione si trova in soluzioni di perclorato mentre gli alogenuri sono covalenti es. $SnCl_2$ (2 legami e 1 doppietto, geom angolata)

Sn^{IV} composti covalenti e ionici (esistono i sali di Sn^{4+})

I composti di Sn sono velenosi.

PIOMBO

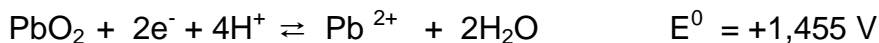
Esistono sali del catione Pb^{2+}, che dà idrolisi acida, e che sono presenti in minerali (es PbS galena). Lo stato di ossidazione +2 è piu' stabile del +4 e viene sfruttato negli accumulatori.

Il piombo infatti è utilizzato negli accumulatori al piombo (batteria dell'automobile, 6 elementi da 2 Volt ciascuno). La reazione che avviene è:

$$\mathbf{PbO_2 + Pb + 2\ H_2SO_4 \rightarrow 2\ PbSO_4 + 2H_2O}$$

che deriva dalla somma delle 2 semireazioni:

$$PbO_2 + 2e^- + 4H^+ \rightleftarrows Pb^{2+} + 2H_2O \qquad E^0 = +1,455\ V$$

$$Pb \rightleftarrows Pb^{2+} + 2e^- \qquad E^0 = -0.126\ V$$

La reazione consuma acido solforico: lo stato della batteria si stima misurando la densità dell'acido, che è proporzionale alla sua concentrazione.

Quando è scarica si può ricaricare attraverso una elettrolisi che fa avvenire la reazione inversa. L'idrossido $Pb(OH)_2$ è anfotero.

(Wikipedia) Tossicità del piombo I composti del piombo sono tossici per inalazione e ingestione (l'avvelenamento è detto saturnismo). Il piombo è un metallo velenoso, che può danneggiare il sistema nervoso (specialmente nei bambini) e causare malattie del cervello e del sangue. L'esposizione al piombo o ai suoi sali, soprattutto a quelli solubili, o all'ossido PbO_2, può causare nefropatie, caratterizzate dalla sclerotizzazione dei tessuti renali, e dolori addominali colici. Alcuni storici attribuiscono al piombo (usato per tubazioni per acqua potabile e all'uso di diacetato di piombo, detto *zucchero di piombo*, per addolcire il vino) la causa della demenza che afflisse molti degli imperatori romani. Nefropatie croniche ed encefalopatie sono state rilevate sia in forti bevitori di whisky di contrabbando, in quanto la saldatura delle serpentine di distillazione è costituita da piombo, sia in utilizzatori di stoviglie smaltate a piombo. Inoltre altre categorie a rischio di intossicazione, sono i lavoratori dell'industria e dell'artigianato

V GRUPPO

	Propr. chimiche	***Propr. fisiche***
N	non metallo	non metallo
P	non metallo	non metallo
As	non metallo	non metallo
Sb	non metallo	non metallo
Bi	metallo	metallo

Configurazione generale del gruppo: $\mathbf{ns^2np^3}$

La configurazione, allo stato fondamentale, è ns^2np^3 corrispondente, per tutti gli elementi alla trivalenza; per l'azoto è l'unica possibile *(perché?),* mentre dal 3° periodo in poi è possibile l'espansione dell'ottetto e quindi la pentavalenza corrispondente, per il fosforo, alla configurazione $3s^13p^33d^1$:

Le dimensioni atomiche aumentano dal primo elemento (N) all'ultimo (Bi), come in tutti i gruppi.

Parleremo dell' **azoto** e del **fosforo**, che presentano affinità e diversità.

Es. diversità: N_2 è un gas molto inerte, P_4 è un solido molto reattivo, che deve essere conservato coperto di acqua perché si incendia se esposto all'aria (vedi bombe al fosforo usate in Iraq).

Questa differenza di comportamento dello stato elementare dipende dal legame presente (triplo in N_2, semplice e in tensione in P_4).

Composti binari con l'ossigeno: NO_x tutti gas, invece le anidridi del P, P_2O_3 e P_2O_5, sono solidi.

AZOTO

Elemento

L'azoto elementare è un gas costituito da molecole biatomiche (rivedere diagramma orbitali molecolari) in cui 2 atomi di azoto sono legati con legame triplo, che rende inerte la molecola N_2 ($N \equiv N$ = 941 KJ/mol).
Lo stato elementare dell'azoto, N_2 , esiste in natura come componente più abbondante dell'aria (78% in volume, 75% in massa). L'N_2 puro si ottiene dall'aria, per separazione dall'ossigeno.

Usi principali dell'azoto elementare:

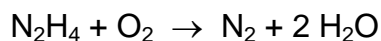
- La maggior parte di N_2 è utilizzato per la preparazione di NH_3
- L'N_2 si usa al posto dell'aria ogni volta che è necessaria un' atmosfera non ossidante, es negli esperimenti che richiedono esclusione dell'ossigeno.
- N_2 liquido è usato anche per ottenere basse temperature, es conservazione cellule, tessuti, organi.

AZOTO: Stati di ossidazione, legami, composti

Gli stati di ossidazione possibili per l'azoto sono moltissimi,

-3, es. NH_3

-2, es. NH_2NH_2 idrazina, base di Lewis biprotica. E' anche un riducente:

$$N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2\ H_2O$$

-1, es. NH_2OH idrossilammina, base di Lewis monoprotica

+1, N_2O protossido di azoto

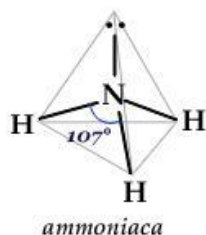
+2, NO monossido di azoto

+3, N_2O_3 anidride nitrosa, e acido nitroso HNO_2

+4, NO_2 anidride nitroso-nitrica o biossido di azoto,
in equilibrio con la forma dimerica N_2O_4

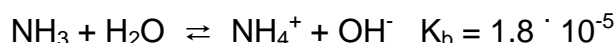
+5 N_2O_5 anidride nitrica e acido nitrico HNO_3

L'azoto forma solo legami covalenti, può formare legami semplici, doppi e tripli.

Composti binari con l'idrogeno

ammoniaca

N sp^3, geometria piramidale a base triangolare, lone pair sull'azoto.

NH_3, per la presenza del lone pair sull'azoto è una base di Lewis, è la più solubile in acqua e in acqua è la più basica nella serie XH_3 (NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3, BiH_3)

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^- \quad K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

Quando l'ammoniaca reagisce con acidi forma sali di ammonio es NH_4NO_3 (NH_4^+ NO_3^-).

AMMONIACA NH_3 è il secondo prodotto dell'industria chimica mondiale. E' un gas con intenso odore pungente. Serve:

- come precursore di altri prodotti azotati (principalmente acido nitrico e nitrati)
- come fertilizzante, come ammoniaca o come sali di ammonio
- per produzione plastiche,
- per produzione urea (fertilizzante) $2NH_3 + CO_2 \rightarrow NH_2CONH_2 + H_2O$
- per produzione esplosivi.

La **preparazione della ammoniaca dagli elementi** è molto importante perché è il primo passaggio per la preparazione di molti prodotti azotati, incluso l'acido nitrico e i nitrati, infatti non è possibile ossidare direttamente l'N_2 con l'ossigeno (lo sanno fare i batteri nitrificanti), ma solo ridurlo a NH_3 e poi procedere alla ossidazione dell'ammoniaca.

PREPAZIONE NH_3 – PROCESSO HABER-BOSCH *(Premio Nobel 1918)*

(Si chiede agli esami come esempio di equilibrio su cui ragionare)

L'ammoniaca si prepara dagli elementi che la costituiscono secondo la reazione:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3 \qquad \Delta H = -92,4 \text{ kJ} \qquad \text{(esotermica)}$$

Questa reazione è una ossidoriduzione dove l'azoto è l'ossidante, e perviene ad un equilibrio omogeneo in fase gassosa.
I reagenti si ottengono: N_2 dalla distillazione frazionata dell'aria liquida, H_2 in molti modi, es. elettrolisi dell'acqua.

Azoto e idrogeno vengono messi in reattore in rapporto 1:3, a temperatura ottimale di 450 °C e pressione ottimale di 250 atm utilizzando magnetite ($FeO \cdot Fe_2O_3$) quale catalizzatore. (attivo solo a T > 400 °c).

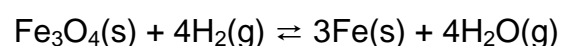
Le alte pressioni adoperate spostano l'equilibrio verso destra, come pure la sottrazione dal reattore dell'ammoniaca prodotta (applicazioni del principio di Le Chatelier).

In condizioni standard alla temperatura di 25 °C, la reazione di formazione dell'ammoniaca dagli elementi è esotermica ($\Delta H°_f$ = - 46.1 kJ/mol) ed esoergonica ($\Delta G°_f$ = -16.5 kJ/mol) (nonostante decorra con diminuzione del numero di moli e quindi il fattore entropico sia sfavorevole ($\Delta S°$ = - 99.35 J/K.mol)).

La percentuale di ammoniaca all'equilibrio aumenta all'aumentare della pressione e al diminuire della temperatura. (perché?)

Per far avvenire la reazione con velocità significativa è tuttavia necessario un catalizzatore che sia in grado di rompere il triplo legame della molecola d'azoto. La rottura di questo triplo legame richiede un'energia elevata. Il catalizzatore deve essere in grado di adsorbire dissociativamente l'azoto, e anche tale che l'NH_3 formata si possa desorbire facilmente e lasciare liberi i centri attivi. I catalizzatori che rispondono a questi prerequisiti sono a base di metalli nobili o a base di ferro.

Attualmente il catalizzatore utilizzato è la magnetite ($FeO \cdot Fe_2O_3 = Fe_3O_4$). Appena introdotta nel reattore di sintesi, la magnetite subisce la seguente riduzione:

$$Fe_3O_4(s) + 4H_2(g) \rightleftarrows 3Fe(s) + 4H_2O(g)$$

che porta alla produzione di cristalliti di ferro elementare (vero catalizzatore) che possono adsorbire i reagenti, indebolendone i legami e predisponendoli alla reazione.

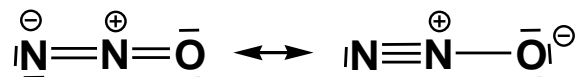
Essendo la reazione esotermica, a <u>temperatura ambiente</u> la K_{eq} è più alta che a 400 °C, ma a temperatura ambiente l'equilibrio è raggiunto dopo molto tempo.
<u>Aumentando la temperatura,</u> la velocità di raggiungimento dell'eq aumenta, ma la K_{eq} diminuisce, essendo la reazione esotermica.
<u>Diminuendo la temperatura</u>, la K_{eq} sarebbe alta e quindi la resa di reazione (conversione in prodotti) più cospicua, ma la velocità diventa troppo bassa.

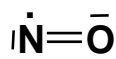
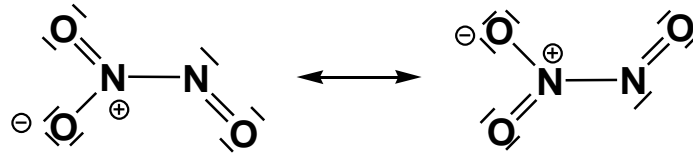
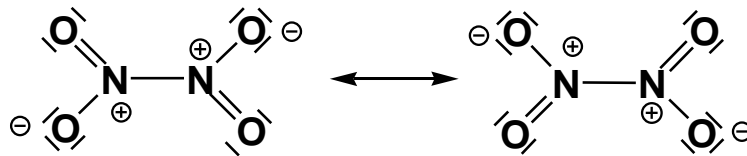
Si usa quindi una <u>temperatura di compromesso</u> di circa 400 °C, alla quale la costante di equilibrio non e' troppo bassa ed il tempo per raggiungere l'equilibrio non e' troppo lungo.
Si agisce poi su altri parametri:
1) Per aumentare la conversione dei reagenti in NH_3 cioè per spostare l'eq a destra, si sfrutta il principio di Le Chatelier.
    a) si reintegrano continuamente N_2 e H_2 che vengono consumati
    b) si sottrae NH_3 man mano che si forma
    c) si aumenta la pressione (ovvero si riduce il volume, legge di Boyle)

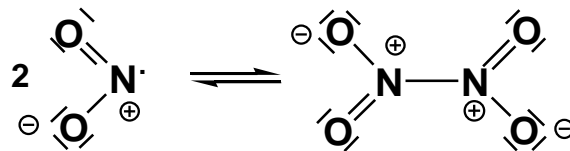
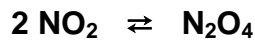
(dimostrare, a partire dall'espressione di Kp che un aumento della pressione sposta l'equilibrio verso i prodotti)

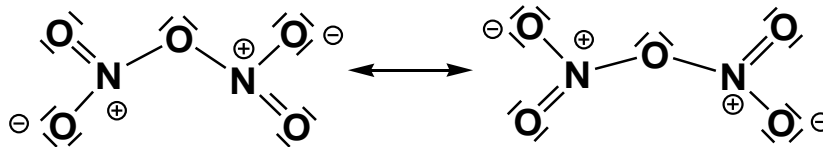
2) per aumentare la velocità di raggiungimento dell'equilibrio (cioè diminuire il tempo necessario per raggiungere l'equilibrio, dove si ha la massima resa della reazione) si usa un catalizzatore eterogeneo (ossidi di ferro)

<u>Composti binari con l'ossigeno,</u>
la serie degli ossidi di azoto è molto vasta, alcuni esempi:

$$\overset{\ominus}{N}=\overset{\oplus}{N}=O \longleftrightarrow N\equiv\overset{\oplus}{N}-O^{\ominus}$$

N_2O, <u>protossido di azoto</u>, era usato come anestetico gassoso "gas esilarante"

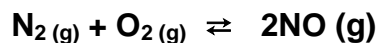
$$\dot{N}=O$$

NO, <u>monossido di azoto</u>, 11 elettroni, paramagnetico, ha nell'organismo funzione di neuromediatore, questo meccanismo è alla base del funzionamento di diversi farmaci come il Viagra e i vasodilatatori.

N_2O_3 anidride nitrosa, instabile, tende a dismutare a NO + NO_2

N_2O_4, anidride nitroso-nitrica, chiamata anche ipoazotide, in equilibrio, con la sua forma monomerica NO_2.

$$2\ NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

NO_2 , biossido di azoto, è paramagnetico, mentre la forma dimerica **N_2O_4** è diamagnetica,

---

N_2O_5 anidride nitrica, questa è la struttura probabile.

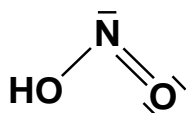
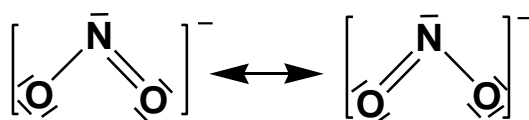
Tutti insieme sono chiamati **NO_x,** tutti gassosi e prodotti dell'inquinamento:

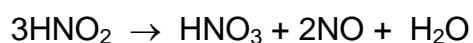
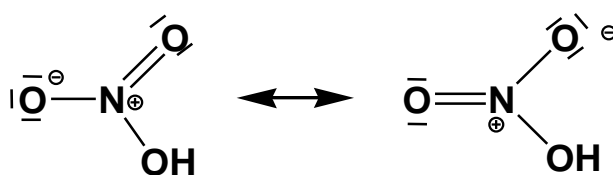
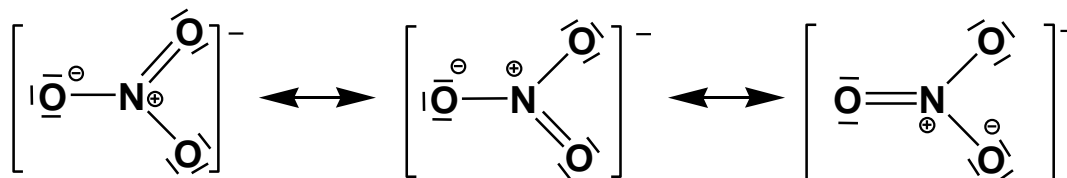
NO è prodotto dalla reazione endotermica tra i due componenti dell'aria

$$N_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \rightleftarrows 2NO\ (g)$$

reazione che ha K_{eq} molto piccola a temperature medio-basse, ma ad alte temperature, come ad esempio nelle sedi delle combustioni come motori o bruciatori, produce una piccola quantità di NO (ordine dei ppm) che innesca una serie di reazioni che producono gli altri NO_x, che determinano il tipico colore rossiccio del cielo nelle città molto inquinate. Sono irritanti dell'apparato respiratorio. La concentrazione di NO_x può essere diminuita facendo passare i gas di scarico delle combustioni su un catalizzatore che riduca gli NO_x a N_2.

Composti ternari dell'azoto con H e O

Le anidridi formano 2 ossiacidi, acido nitroso e acido nitrico.

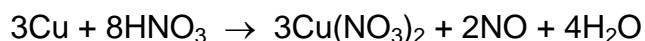
Acido nitroso, *N n.ox III, trivalente, ibrid sp^2, geometria angolata:*

Ione nitrito, ibrido di risonanza N n.ox III, trivalente, ibrid sp^2, geometria angolata:

HNO_2 è un acido debole, in acqua è instabile, tende a dismutare a acido nitrico e NO e acqua :

$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$$

Acido nitrico, *N n.ox V, tetravalente, ibrid sp^2, geometria triangolo equilatero, angoli ONO 120°.*

ione nitrato, 3 forme limite:

HNO_3 è un acido forte ed è anche un acido ossidante. (Un acido ossidante è un acido in cui a ridursi è un elemento diverso da H^+: es. HNO_3 nella reazione sotto col rame, oppure

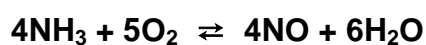
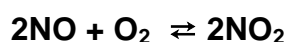
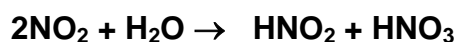
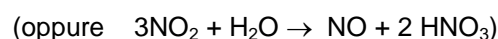
$H_2SO_4 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow SO_2 + 2 H_2O$ (S da +6 a + 4)

$HClO_4 + 7 H^+ + 8 e^- \rightarrow Cl^- + 4 H_2O$ (Cl da + 7 a -1))).

Es. l'acido nitrico ossida anche i metalli con E° positivo come il rame perché l'ossidante non è H^+, ma lo ione nitrato

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

L'acido nitrico come ossidante può ridursi a NO_2 o a NO o a NH_4^+, a seconda della concentrazione e del riducente.

Sintesi acido nitrico (processo Ostwald)

L'NH_3 ottenuta con processo Haber messa con O_2 viene ossidata a NO e acqua (800 °C, 5 atm e cat Pt)

$\mathbf{4NH_3 + 5O_2 \rightleftarrows 4NO + 6H_2O}$	ossidazione ammoniaca
$\mathbf{2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2}$	ossidazione monossido di azoto
$\mathbf{2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3}$	dismutazione NO_2
(oppure $3NO_2 + H_2O \rightarrow NO + 2\,HNO_3$)	
$\mathbf{3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O}$	recupero acido nitroso

Schematizzazione processo redox globale:

N_2 ► NH_3 ► NO ► NO_2 ► HNO_3

riduzione di N ossidaz di N ossidaz di N ossidaz di N

Perché il primo step è una riduzione? Perché per produrre l'acido nitrico non si può ossidare direttamente N_2 a NO, senza passare da NH_3?

Perché la reazione $\mathbf{N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO}$ ha una K_{eq} molto piccola a temperatura ambiente. La reazione è endotermica, quindi la K_{eq} aumenta con la temperatura, ma anche alle alte temperature (es motori o bruciatori) NO si forma in quantità piccole e la reazione non è sfruttabile a scopi sintetici. Per ottenere dei prodotti da N_2 bisogna trasformarlo in ammoniaca e poi ossidarla.

L'acido nitrico serve ad esempio per preparare i nitroderivati organici, diversi esplosivi es. nitroglicerina, tritolo, e per preparare il nitrato di ammonio, fertilizzante.

Sali contenenti azoto

<u>Azoto nel catione:</u> Sali di ammonio

Azoto nell’anione: nitriti e nitrati

I nitriti sono usati come conservanti della carne (azione antibatterica, mantiene il colore rosso, consentiti in dose max 150mg/Kg).

I nitrati sono usati in agricoltura: KNO_3 (salnitro), $NaNO_3$ (nitrato del Cile) e NH_4NO_3.

Altri composti visti

dell’azoto sono le ammine, alifatiche e aromatiche.

FOSFORO

..il fosforo ha un nome molto bello, vuol dire portatore di luce, è fosforescente, c’è nel cervello, c’è anche nei pesci, e percio’ mangiare pesci rende intelligenti: senza fosforo le piante non crescono….c’è anche nelle capocchie dei fiammiferi, e le ragazze disperate per amore le mangiavano per suicidarsi….

P. Levi “Il sistema periodico” Einaudi 1965

…… Le bombe al fosforo avevano appiccato il fuoco a interi quartieri di quella città, facendo un gran numero di vittime. Fin qui nulla di strano, anche i tedeschi sono mortali. Ma migliaia e migliaia d’infelici, grondanti di fosforo ardente, sperando di spegnere in quel modo il fuoco che li divorava, s’erano gettati nei canali che attraversavano Amburgo in ogni senso, e nel fiume, nel porto, negli stagni, perfino nelle vasche dei giardini pubblici, o s’eran fatti ricoprir di terra nelle trincee scavate, per immediato rifugio in caso d’improvviso bombardamento, qua e là nelle piazze e nelle strade: dove, aggrappati alle rive e alle barche e immersi nell’acqua fino alla bocca, o sepolti nella terra fino al collo, attendevano che le autorità trovassero un qualche rimedio contro quel fuoco traditore. Poiché il fosforo è tale che si appiccica alla pelle come una viscida lebbra, e brucia solo al contatto dell’aria.

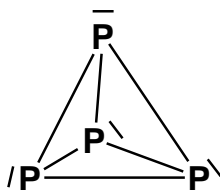
C. Malaparte “La pelle”, 1949

Configurazione elettronica esterna del fosforo: $\mathbf{3s^2\ 3p^3}$

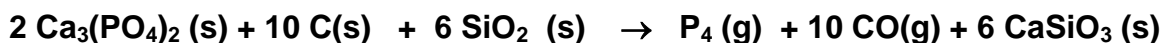
Il fosforo, come proprietà fisiche e anche chimiche, è un non metallo.

Elemento

In natura il fosforo esiste in forma di composti ossigenati, i fosfati, presenti nelle rocce fosfatiche. Per avere l’elemento, il P +V deve essere ridotto a P 0.

Il fosforo elementare ha 3 diversi stati allotropici (rosso, bianco e nero). Sotto i 700°C è costituito da unità P_4 tetraedriche.

Va conservato sotto acqua, infatti si incendia a contatto con l'aria formando l'anidride.

Si prepara attraverso una redox tra solidi (fosfato di calcio, silice e carbone) ad alta temperatura (reazione bilanciata a lezione. quale è l'ossidante e il riducente? Provare autonomamente a bilanciare):

$2\ Ca_3(PO_4)_2\ (s) + 10\ C(s) + 6\ SiO_2\ (s) \rightarrow P_4\ (g) + 10\ CO(g) + 6\ CaSiO_3\ (s)$

La reazione avviene a 1500 °C.

La silice serve per salificare il calcio, altrimenti si formerebbe CaO, solido a quella temperatura, che intaserebbe il forno.

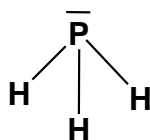
FOSFORO: Stati di ossidazione, legami, composti

Stati di ox comuni sono +III e +V, il fosforo forma solo legami covalenti (semplici e doppi), può essere trivalente (es PCl_3) e pentavalente perché può promuove un elettrone dall'orbitale 3s ad un orbitale 3d (es PCl_5)

Fosforo: Composti binari con l'idrogeno

P

H H

H

PH_3 fosfina (P n.ox -3), ibr sp^3, geom piramidale, è un gas che si infiamma a contatto con l'aria. E' una base di Lewis, precursore della famiglia delle fosfine.

Fosforo: Composti binari con l'ossigeno, P_2O_3 e P_2O_5

P_2O_3 in realtà è più frequente la forma dimerica P_4O_6

P_2O_5 in realtà è più frequente la forma dimerica P_4O_{10}

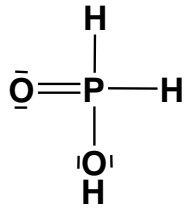
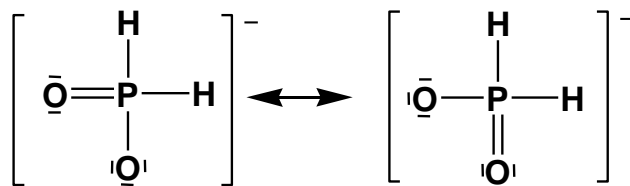
P_2O_3 e P_2O_5 sono 2 anidridi, solide, molto reattive con acqua per formare gli ossiacidi.

Composti ternari – Ossiacidi del fosforo.

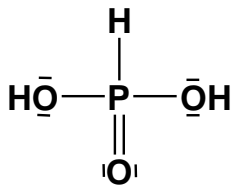
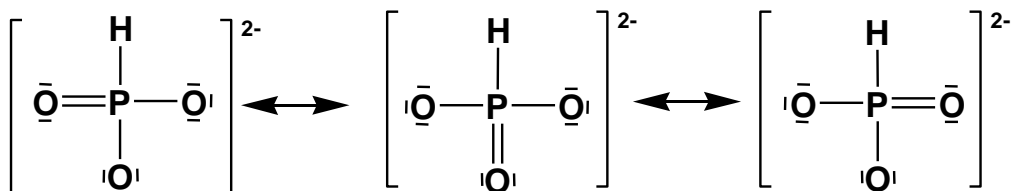
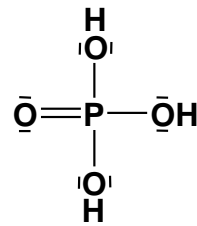
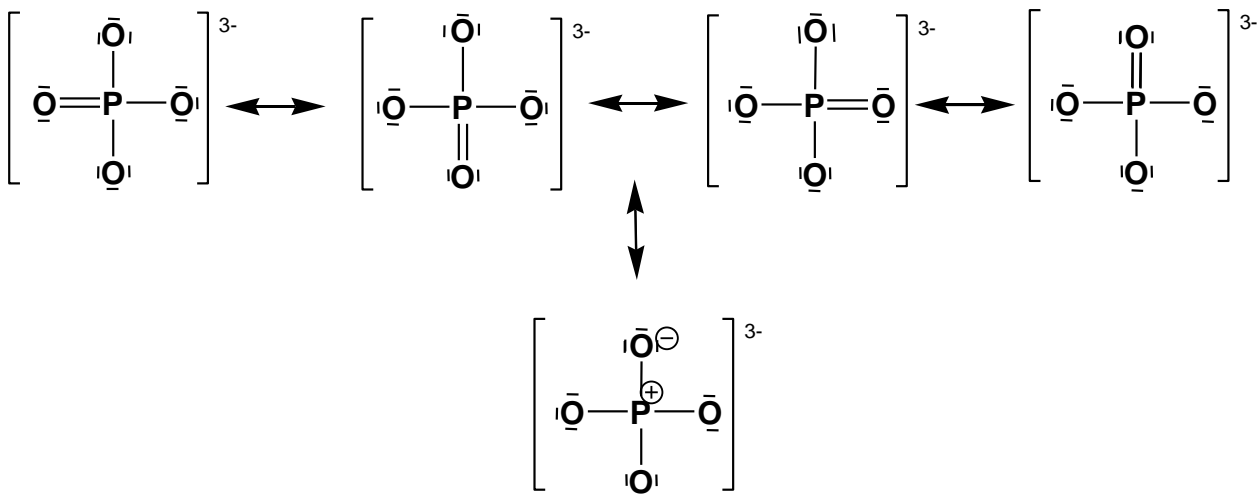
Negli ossiacidi il fosforo è sempre pentavalente

1) Stato ox +I: **H_3PO_2,** acido fosfinico o ipofosforoso, monoprotico, P n.ox. +I, pentavalente. P sp^3, geometria tetraedrica (non regolare).

I sali si chiamano ipofosfiti es $Ca(H_2PO_2)_2$ non è un idrogeno-sale perché non ha più idrogeni dissociabili.

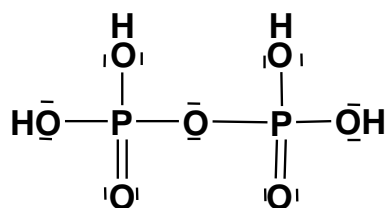
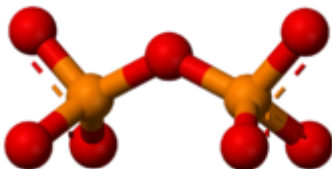
acido ipofosforoso

anione ipofosfito

2) Stato ox +III: **H_3PO_3**, <u>acido fosforoso</u>, biprotico, P n ox. +III, pentavalente, P sp^3 tetraedro non regolare.

Sali: K_2HPO_3 fosfito di potassio (non è un idrogeno-sale perché non ha più idrogeni dissociabili) e KH_2PO_3 fosfito acido di potassio (è un idrogeno-sale).

acido fosforoso

anione fosfito

3) Stato ox +V: **H_3PO_4**, acido (orto)fosforico, triprotico, P n. ox. +V, pentavalente, P sp^3, geom tetraedrica (**PO_4^{3-}** è un tetraedro regolare perché è un ibrido di risonanza).

acido ortofosforico

forma limite otteziale, contribuisce meno all'ibrido, perchè?

ione fosfato

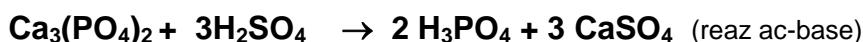
Forma tre tipi di sali: i diidrogenofosfati ($H_2PO_4^-$, salificato un idrogeno protico), i monoidrogenofosfati (HPO_4^{2-}, salificati 2 idrogeni acidi) e i fosfati (PO_4^{3-}, salificati tutti i 3 idrogeni).

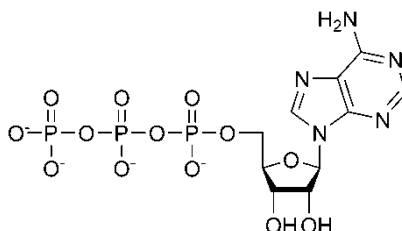
Sempre nello stato di ossidazione +V, esistono anche l'acido metafosforico (HPO_3) e il pirofosforico (o difosforico),costituito da 2 fosfori tetraedrici uniti per un vertice dove c'e' l'ossigeno.

Acido pirofosforico $H_4P_2O_7$

Aggiungendo un'altra molecola di acido fosforico ed eliminando una molecola di acqua, si ottiene il trifosforico $H_5P_3O_{10}$ (vedi ADP e ATP) e così via proseguendo, la famiglia dei polifosfati.

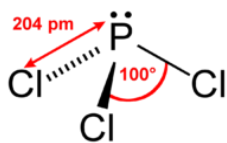
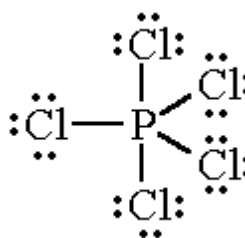
Sintesi dell'acido fosforico

L' acido fosforico si ottiene dalle rocce fosfatiche trattate con acido solforico (l'acido forte sposta l'acido debole dal suo sale):

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2\ H_3PO_4 + 3\ CaSO_4 \quad \text{(reaz ac-base)}$$

Sali dell'acido fosforico, fosfati e loro derivati

I fosfati sono presenti nelle rocce fosfatiche, nelle ossa e nei denti (come sali di Ca^{2+}), nelle biomolecole, legati a molecole organiche (biomolecole contenenti gruppi fosfato o polifosfato: acidi nucleici, ATP, ADP, fosfolipidi)

ATP = adenosintrifosfato.

Alogenuri del P

Non sono sali, sono composti covalenti, es. PCl_3 e PCl_5

piramidale sp^3 *bipiramide a base triangolare sp^3d*

Problema EUTROFIZZAZIONE ACQUA – fosfati nei detergenti

*Il termine **eutrofizzazione**, derivante dal greco eutrophia (eu = "buono", trophòs = "nutrimento"), indica una condizione di ricchezza di sostanze nutritive in un dato ambiente, in particolare una sovrabbondanza di nitrati e fosfati in un ambiente acquatico.*

Oggi viene correntemente usato anche per indicare le fasi successive del processo biologico conseguente a tale arricchimento, vale a dire l'eccessivo accrescimento degli organismi vegetali che si ha per effetto della

presenza nell'ecosistema acquatico di dosi troppo elevate di sostanze nutritive come azoto, fosforo o zolfo, provenienti da fonti naturali o antropiche (come i fertilizzanti, alcuni tipi di detersivo, gli scarichi civili o industriali), e il conseguente degrado dell'ambiente divenuto asfittico.

L'accumulo di elementi come l'azoto e il fosforo causa la proliferazione di alghe microscopiche che, a loro volta, non essendo smaltite dai consumatori primari, determinano una maggiore attività batterica; aumenta così il consumo globale di ossigeno, e la mancanza di quest'ultimo provoca alla lunga la morte dei pesci.

Questo fenomeno è stato riconosciuto come un problema di inquinamento in Europa e in America del Nord verso la metà del XX secolo e da allora si è andato sviluppando.

VI GRUPPO

	proprietà chimiche	***proprietà fisiche***
O	non metallo	non metallo
S	non metallo	non metallo
Se	non metallo	
Te	semimetallo	
Po	metallo	Radioattivo, scoperto da Marie Curie, 1898

Configurazione generale del gruppo: **ns^2np^4** ↓↑ ↓↑ ↑ ↑

Configurazione di valenza $2s^22p^4$, corrispondente alla <u>bivalenza</u>, per l'ossigeno è l'unica possibile, mentre dal 3° periodo in poi (cioè dallo zolfo in giù) è possibile l'espansione dell'ottetto e conseguente <u>tetravalenza</u> ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑

e <u>esavalenza</u> ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑

Le dimensioni atomiche aumentano dall' O in giù come in tutti i gruppi.

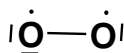
Parleremo dell' **ossigeno** e dello **zolfo**, che presentano affinità e diversità.

Es. diversità dello stato elementare: **O_2** è un gas, **S_8** è un solido.

OSSIGENO

Elemento

L'ossigeno elementare è un gas costituito da molecole biatomiche paramagnetiche O_2.

|O—O|

Disegnare il diagramma degli orbitali molecolari di O_2

La teoria degli orbitali molecolari ha spiegato il fenomeno del paramagnetismo e ha confermato che il legame è da considerarsi doppio: i due elettroni meno legati in O_2 occupano orbitali degeneri di simmetria π^* ed hanno spin paralleli.

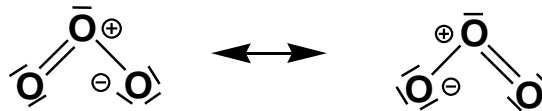
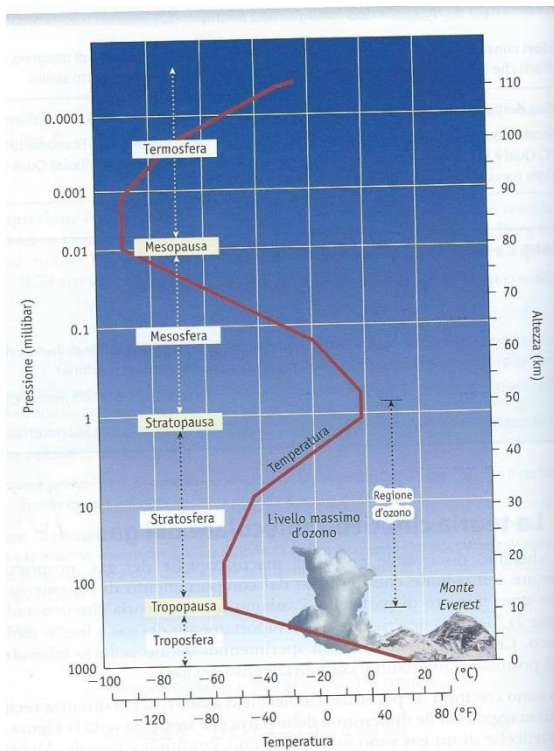
O_2 esiste in natura, è il componente più abbondante dell'aria dopo l'azoto (22% in volume, 25% in massa).

L'O_2 puro si ottiene dall'aria, per separazione dall'azoto.

O_2 si produce anche per **elettrolisi dell'acqua.**

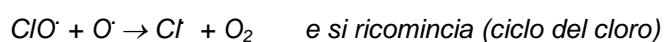
E' il comburente (ossidante) di tutte le <u>reazioni di combustione</u> (che sono tutte ossidoriduzioni che producono calore)

OZONO O_3

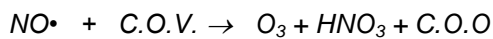
è un allotropo di O_2, anch'esso è un gas in condizioni ambientali

La geometria angolata è determinata dall'atomo centrale, che è ibridato sp^2.

Kotz p. 528

Nella stratosfera esiste uno <u>strato di ozono</u> che assorbe parte (>90%) delle <u>radiazioni ultraviolette</u> del sole, proteggendo così la terra e i suoi abitanti da una quota del rischio esposizione (cancro alla pelle). L'ozono della stratosfera è utilissimo e bisogna cercare di evitare la sua distruzione. Da qualche anno lo strato di ozono si è assottigliato, specie sopra l'Antartide specie in primavera ***(BUCO DELL'OZONO).*** *Causa primaria del buco dell'ozono è l'uso massiccio dei CFC (es. CCl_2F_2) o freon (gas propellenti delle bombolette e liquidi refrigeranti nei frigo e condizionatori) che, nella stratosfera, con la luce, formano radicali cloro che reagiscono con O_3 distruggendolo (scoperto nel 1974):*

$Cl^{\cdot} + O_3 \rightarrow ClO^{\cdot} + O_2$ *poi*

$ClO^{\cdot} + O^{\cdot} \rightarrow Cl^{\cdot} + O_2$ *e si ricomincia (ciclo del cloro)*

Protocollo di Montreal 1984: 24 stati si sono impegnati per la riduzione e poi messa al bando CFC, produzione cessata nel 1995.

Problematica opposta è dovuta al fatto che vicino alla superficie terrestre l'ozono, forte irritante respiratorio, si forma per reazione tra i COV (comp organici volatili) e gli NOx in presenza della luce.

NO• + C.O.V. → O_3 + HNO_3 + C.O.O

Occorre prendere provvedimenti per minimizzarne la concentrazione.

OSSIGENO: Stati di ossidazione, legami, composti

L'ossigeno forma **legami** ionici (con i metalli, come ione ossido O^{2-}) e forma anche legami covalenti semplici o doppi. Nei composti covalenti è sempre bivalente, e produce solo strutture otteziali

Ō═ —Ō—

Stati di ossidazione sono -2, -1, -1/2, 0, (+2)

-2, è il più comune, sia in composti ionici (ione O^{2-}) che covalenti. L'H_2O è il composto più comune.

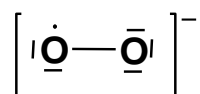
-1, nei perossidi, sia ionici es. Na_2O_2 (ione O_2^{2-}) che covalenti H_2O_2

-0.5 nei superossidi es NaO_2 o $Ca(O_2)_2$ (ione O_2^-)

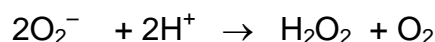
0 allo stato elementare

+2, solo in OF_2, fluoruro di ossigeno

Ione Superossido

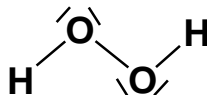
$$[\,|\dot{O}—\bar{O}|\,]^-$$

E' uno ione a 13 elettroni, paramagnetico. Nell'organismo, lo <u>ione superossido</u> è un prodotto del metabolismo dell'ossigeno, è un radicale libero che innesca processi di invecchiamento e patologici, può innescare danni ossidativi ai tessuti. E' probabilmente coinvolto in processi infiammatori e malattie neurologiche come Parkinson e Alzheimer.

La difesa naturale dall'accumulo di superossido è data dalle SOD (superossido dismutasi), metalloenzimi contenenti Mn^{3+}, Cu^{2+} o Zn^{2+} che catalizzano la dismutazione del superossido a ossigeno e perossido di idrogeno.

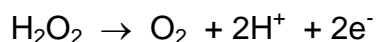
$$2O_2^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

Ossigeno: composti binari con l'idrogeno

ACQUA H_2O (vedi capitolo idrogeno)

Perossido di idrogeno H_2O_2

Molecola polare (geometria angolata "a libro" angolo diedro 111°)

i) E' un ossidante, si riduce a H_2O, es ossida i sali ferrosi a ferrici (scrivere la redox e bilanciare)

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \qquad (P.E. = 1\backslash 2\ P.M.,\ E° = 1.78\ Volt)$$

ii) è riducente con ossidanti molto forti es con MnO_4^- in ambiente acido (H_2O_2 si ossida a O_2) (scrivere la redox e bilanciare)

$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$$

iii) può dismutare $2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O$ (reazione catalizzata dalla luce o da ioni metallici)

In soluzione acquosa è usata come disinfettante, e come sbiancante (azioni entrambe dovute all'azione ossidante).

La concentrazione dell'acqua ossigenata si esprime in Volumi (intesi come litri di O_2 gassoso misurato in c.s. sviluppabili da un litro di soluzione) es. il perossido di idrogeno 12 volumi, venduto in farmacia come disinfettante, sviluppa 12 L di O_2 gassoso misurato in c.s. per litro di soluzione, secondo la reazione sopra vista. *(calcolare la Molarità di tale soluzione)*

Ad alte concentrazioni, es 130 volumi, va trattata con cautela perché può dar luogo a decomposizioni esplosive.

Esercizio

Scrivere e confrontare le formule di struttura di
O_2 (12 e, paramagnetico),
O_2^- (13 e, ione superossido, paramagnetico),
O_2^{2-} (14 e, ione perossido, diamagnetico)

ZOLFO

Conf el esterna $3s^2\ 3p^4$

L'elemento, come proprietà fisiche e anche chimiche, è un non metallo.

Elemento

in natura esiste in forma di S_8 , che si trova in giacimenti (solfatare).

ZOLFO: Stati di ossidazione, legami, composti

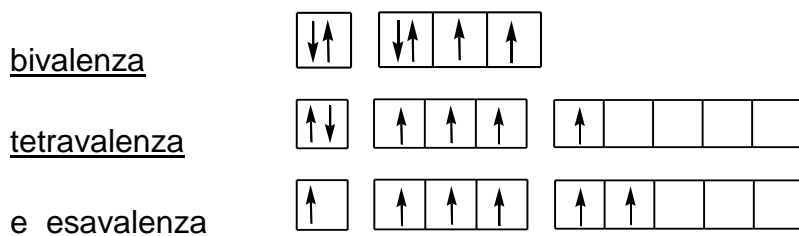
Forma sia legami ionici che legami covalenti (semplici e doppi).

Stati di ox comuni sono -2, -1, 0, +4, +6 ma ce ne sono molti altri.

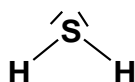
Può essere bivalente, tetravalente e esavalente

bivalenza ↓↑ | ↓↑ ↑ ↑

tetravalenza ↑↓ | ↑ ↑ ↑ | ↑ _ _ _ _

e esavalenza ↑ | ↑ ↑ ↑ | ↑ ↑ _ _ _

Composti binari con l'idrogeno

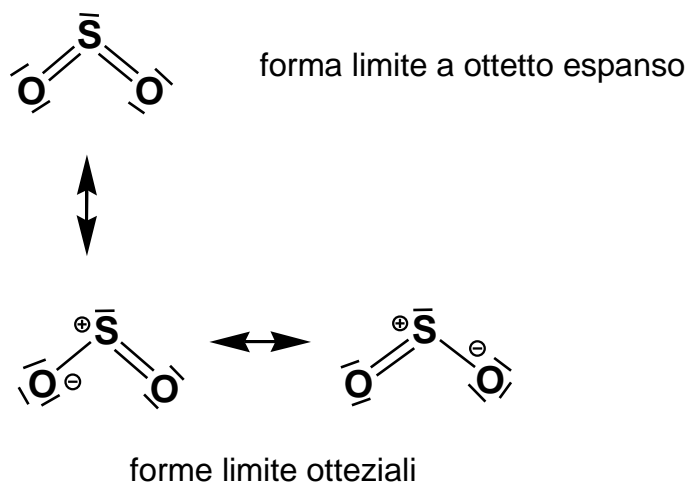
H_2S solfuro di idrogeno, n. ox. dello zolfo -2, qui lo S è bivalente, ibridato sp^3, geometria angolata.

S
H H

H_2S è un gas maleodorante e molto tossico, sciolto in acqua si chiama acido solfidrico, acido debole biprotico che genera 2 anioni, HS^- (idrogenosolfuro) e S^{2-} (solfuro).

Con i metalli forma composti ionici (solfuri) molto diffusi in natura perchè molto stabili e spesso poco solubili.

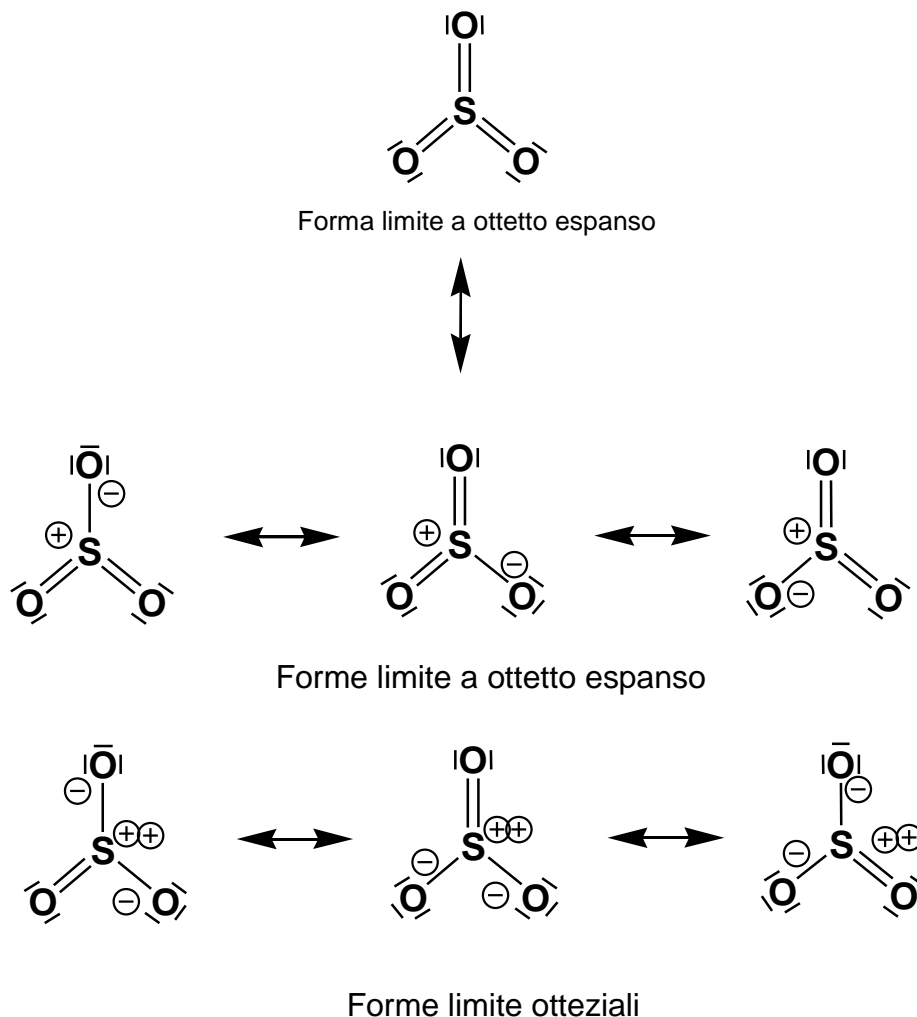
Composti binari con l'ossigeno,

SO_2 anidride solforosa, S tetravalente, ibridazione sp^2, geometria angolata.

forme limite otteziali

e SO_3 <u>anidride solforica</u>, S esavalente, ibridazione sp^2, geometria triangolare

Forma limite a ottetto espanso

Forme limite a ottetto espanso

Forme limite otteziali

Tutte queste forme limite contribuiscono all'ibrido, ma non tutte contribuiscono ugualmente. Una forma limite contribuisce tanto più all'ibrido (cioè ne abbassa di più l'energia) quanto maggiore è il numero di legami e minore è il valore delle cariche formali. Quindi la prima formula in alto è quella che contribuisce di più all'ibrido. Seguono quelle della seconda riga, seguite da quelle della terza.
La forma limite con 3 legami semplici e carica 3+ sullo zolfo non viene considerata perché lo zolfo avrebbe meno di otto elettroni intorno a sé.

Le anidridi dello zolfo prodotte nei fumi industriali sono composti gassosi e provocano il ***problema delle piogge acide:*** *la pioggia ha normalmente pH 5.6 a causa della* CO_2*. A causa di alcuni inquinanti il pH può abbassarsi a meno di 5: piogge acide, nebbie acide, neve acida.*

Problemi conseguenti:

- *salute, apparato respiratorio,*
- *danni alle piante (es, Scandinavia, Canada), terreni acidi*
- *ai monumenti, corrosione*
- *ai pesci di fiumi e laghi (es. Scozia).diminuzione del pH delle acque*

La causa principale delle piogge acide sono le combustioni dei combustibili fossili che contengono impurezze solforate, specie il carbone.

- *Carbone (contiene zolfo 1-5%) → centrali a carbone*
- *Petrolio e derivati, es. benzina, gasolio→ centrali (e auto)*
- *Gas metano (contiene* H_2S*, molto tossico) → centrali a gas*

Nelle combustioni, le impurezze solforate dei combustibili fossili vengono trasformate in SO_2 *e l'azoto dell'aria in* NO_x *(concentrazioni in ppm). Entrambi poi reagiscono con l'acqua per dare acidi forti (solforico e nitrico).*

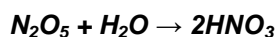
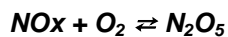
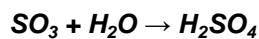
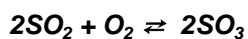
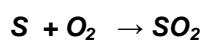
$S + O_2 \rightarrow SO_2$

$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO \rightarrow NO_x$

$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$

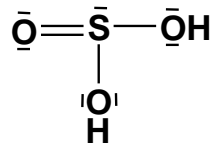
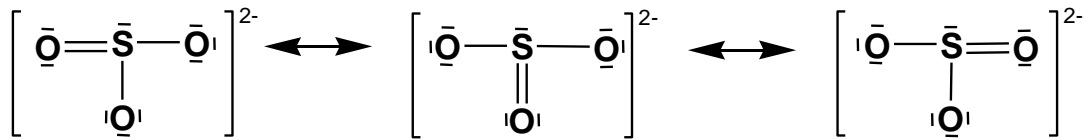
$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$

$NOx + O_2 \rightleftarrows N_2O_5$

$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$

Il carbone, le benzine e il gas metano devono essere DESOLFORATI prima dell'uso.

Molti paesi hanno bandito il ***riscaldamento domestico*** *a carbone e a nafta (che produce* SO_2 *e fuliggine) e cercano di sostituire le* ***centrali*** *a carbone con sistemi meno inquinanti per produrre energia.*

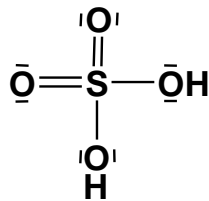
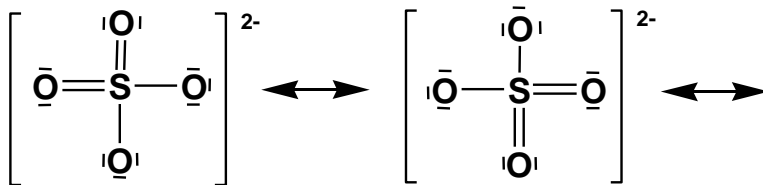
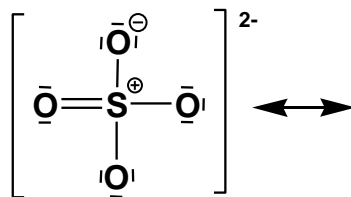
Composti ternari – Ossiacidi dello zolfo.

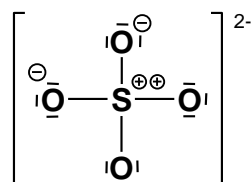
H_2SO_3 , acido solforoso, (in realtà è $SO_2 + H_2O$), contiene S + IV, è debole biprotico, S tetravalente, geometria piramide a base triangolare, S ibridizzato sp^3 : tre legami σ ed un doppietto

acido solforoso

ione solfito

(esiste anche idrogenosolfito o bisolfito)

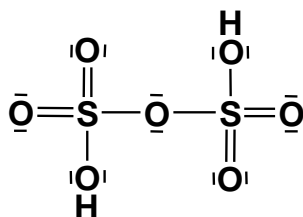
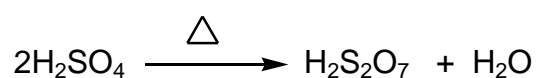
(E' possibile scrivere forme limite otteziali anche per l'acido solforoso e per lo ione solfito. Quali?)

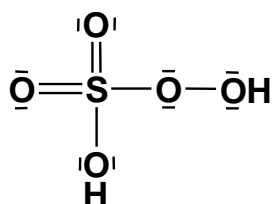
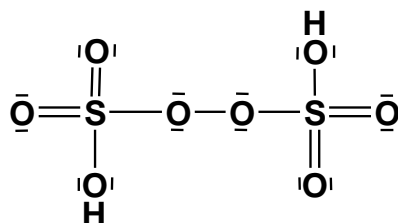
H_2SO_4 <u>acido solforico</u>, contiene S + VI, è un acido forte biprotico, S esavalente, geometria tetraedrica regolare, S ibridizzato sp^3: quattro legami σ

acido solforico

ione solfato

ecc (in tot sono 6 analoghi)

ecc (sono 4 analoghi)

Forme limite a ottetto espanso

Forma limite otteziale

$H_2S_2O_7$ pirosolforico o disolforico, contiene S + VI, si ottiene da due molecole di acido solforico per sottrazione di una molecola di acqua (per riscaldamento, simbolo △ delta maiuscolo)

$$2H_2SO_4 \xrightarrow{\triangle} H_2S_2O_7 + H_2O$$

Esistono molti altri ossiacidi contenenti zolfo es. **i perossoacidi**:

H_2SO_5 acido perossosolforico

$H_2S_2O_8$ perossodisolforico o persolforico

I perossiacidi sono ossidanti analoghi all'acqua ossigenata per la presenza del legami perossidico.

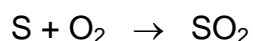
Preparazione dell'acido solforico

E' il primo prodotto dell'industria chimica mondiale.

L'acido solforico ha numerose applicazioni, sia a livello di laboratorio che industriale. Tra queste si annoverano: la produzione di fertilizzanti, il trattamento dei minerali, la sintesi chimica, la raffinazione del petrolio ed il trattamento delle acque di scarico. È altresì l'acido contenuto nelle batterie per autoveicoli.

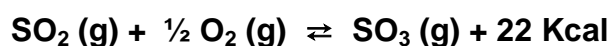
Preparazione dell'acido solforico per steps:

i) produzione anidride solforosa attraverso arrostimento ossidativo dello zolfo

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

oppure di un minerale contenente solfuri o disolfuri es pirite (FeS_2) o galena (PbS)

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2 + \text{calore a 700-800 °C}$$ (verificare di saper bilanciare)

ii) ossidazione dell'anidride solforosa (passaggio cruciale)

$$\mathbf{SO_2\,(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2\,(g) \rightleftarrows SO_3\,(g) + 22\ Kcal}$$

Questa reazione è esotermica, quindi K_{eq} diminuisce all'aumentare della temperatura, ma le costanti cinetiche della reazione diretta ed inversa aumentano all'aumentare della temperatura permettendo il raggiungimento dello equilibrio in tempi brevi. Le basse temperature sono quindi favorevoli alla conversione dei reagenti in prodotto, ma le alte temperature sono favorevoli alla velocità di reazione. Occorre quindi usare temperatura di compromesso (ca 420 °C) e poi agire su altri parametri:

- agire ad alta pressione (per spostare l'eq a destra, dimostrare)
- aggiungere un catalizzatore (eterogeneo, si usa V_2O_5 anidride vanadica, per diminuire il tempo di raggiungimento dell'equilibrio).

iii) la anidride solforica va poi aggiunta ad una soluzione di acido solforico già preparato

$$SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_2S_2O_7$$

perchè la anidride solforica messa direttamente in acqua darebbe una reazione troppo esotermica.

iv) $H_2S_2O_7$ viene poi diluito con acqua

$$H_2S_2O_7 + H_2O \rightarrow 2\,H_2SO_4$$

Proprietà dell'acido solforico

E' fortissimo in prima dissociazione (K_{a1} > 1) e medio ($K_{a2} = 2 \cdot 10^{-2}$) in seconda dissociazione. (esercizio: Calcolare il pH di una soluzione 0.1 M di acido solforico)

Le soluzioni concentrate commerciali sono al 98% in acqua e hanno una densità altissima.

A caldo è un acido ossidante, si riduce a SO_2.

> ***ATTENZIONE !**: Le proprietà corrosive dell'acido solforico sono accentuate dalla sua violenta reazione esotermica di dissociazione in acqua. Le bruciature causate dall'acido solforico sono potenzialmente più pericolose di ogni altro acido forte e a questo pericolo va aggiunto quello di disidratazione della pelle per il calore di dissociazione. Il pericolo è ovviamente più grande con soluzioni a concentrazione più alta, ma va ricordato che anche l'acido solforico 1 M, (al 10%) può provocare gravi danni se rimane a contatto con la pelle per un tempo sufficiente. Le soluzioni superiori a 1,5 M possono essere etichettate come corrosive, mentre quelle a meno di 0,5 M possono essere considerate irritanti.*
>
> *Il primo trattamento per contatti con qualunque acido, è l'apposizione di bicarbonato di sodio, per neutralizzare l'acido (altrimenti l'apporre acqua sull'acido aumenterebbe a dismisura il calore generato) poi, ovviamente, il lavaggio dell'area interessata con grandi quantità d'acqua: questa operazione deve essere continuata per almeno 10 o 15 minuti, per raffreddare i tessuti e prevenire le bruciature dovute al calore generato. Capi di abbigliamento contaminati dovrebbero essere rimossi immediatamente.*
>
> *La diluizione dell'acido solforico è molto esotermica. Bisogna mettere lentamente l'acido in acqua e non viceversa. L'aggiunta di acqua all'acido può provocare pericolosi schizzi e la dispersione di aerosol di acido solforico, che inalati in quantità eccessive possono avere conseguenze negative sull'organismo. Per ricordare l'ordine con cui diluire l'acido è utile ricordare la frase "non dare da bere all'acido".*

Sali contenenti zolfo

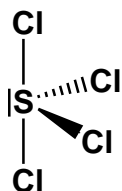
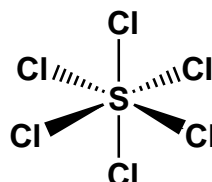
-1 disolfuri S_2^{2-}

-2: Solfuri S^{2-} e idrogeno solfuri HS^-

+6: Solfati (es $CaSO_4$ gesso) e idrogeno solfati (es. $Ca(HSO_4)_2$)

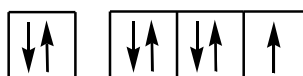
+4: Solfiti (es $CaSO_3$) e idrogenosolfiti o bisolfiti (es. $Ca(HSO_3)_2$)

Alogenuri dello zolfo

Non sono sali, sono composti covalenti, SCl_4 (geom a sella) e SCl_6 (ottaedrico).

sp^3d geom a sella

sp^3d^2 ottaedrica

VII GRUPPO - alogeni

	propr chimiche	*propr fisiche*
F	non metallo	non metallo
Cl	non metallo	non metallo
Br	Non metallo	non metallo
I	Non metallo	non metallo
At	artificiale	

Configurazione generale del gruppo: $\mathbf{ns^2np^5}$

Hanno alta affinità elettronica, alto potenziale di ionizzazione, alta elettronegatività, alto potenziale di riduzione, sono degli ossidanti.

Configurazione di valenza del fluoro $\mathbf{2s^22p^5}$**,** corrispondente alla monovalenza, per il fluoro è l'unica possibile, mentre dal 3° periodo in poi è possibile l'espansione dell'ottetto e la tri, penta, eptavalenza.
Le dimensioni atomiche aumentano dal F al At come in tutti i gruppi

ALOGENI (= generatori di Sali)

Elementi

Allo stato elementare, sono tutte molecole biatomiche: F_2 e Cl_2 sono gas, Br_2 liquido, I_2 solido perché la forza delle interazioni di London che esistono tra molecola e molecola, aumenta all'aumentare delle dimensioni.
Allo stato elementare gli alogeni non esistono in natura, ma solo con n. ox -I, in minerali o sali presenti nell'acqua marina.
F_2 si prepara per elettrolisi di un fluoruro allo stato fuso.
Cl_2 per elettrolisi di NaCl fuso o di NaCl in acqua:

- allo stato fuso: $\mathbf{2\ NaCl\ (l) \xrightarrow{elettrolisi} 2Na + Cl_2}$

- ed in soluzione: $\mathbf{2NaCl_{aq} + 2H_2O \xrightarrow{elettrolisi} Cl_2 + H_2 + 2NaOH}$

FLUORO: Stati di ossidazione, legami, composti

Tipico non metallo.

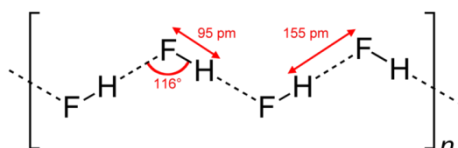
F_2 non esiste in natura, è il più forte ossidante conosciuto (1° nella serie elettrochimica $F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$ E° = 2.87 Volt) . In natura si trovano fluoruri, in minerali Per preparare il F_2 da F^- bisogna ricorrere a elettrolisi es. di KF fuso

$$2KF_{(fuso)} \xrightarrow{\text{elettrolisi}} 2K + F_2$$

Unico stato di ossidazione possibile è -I, in quanto il F può essere solo monovalente (vedi configurazione, 2° periodo, non è possibile l'espansione dell'ottetto) ed è più elettronegativo di qualunque altro elemento.

Forma composti ionici (ione fluoruro, F^-) e anche covalenti, con moltissimi elementi della TP (es di composti covalenti HF, BeF_2, BF_3, CF_4, PF_3 e PF_5 , SF_4 e SF_6).

Con l'idrogeno forma **HF, fluoruro di idrogeno**, gassoso.

Forma legame idrogeno (figura), che lo rende il più altobollente degli acidi alogenidrici.

In acqua (acido fluoridrico) è un acido debole, l'unico debole degli acidi alogenidrici (*Perche?*).

Tuttavia è un acido molto reattivo e molto pericoloso, ad es le soluzioni di HF non possono essere conservate nel vetro, che è corroso da HF, ma va messo in bottiglie di polietilene.

Con ossigeno forma il **fluoruro di ossigeno OF_2.**

Il fluoro forma una grande quantità di composti organici, sostituendo l'idrogeno in composti idrocarburici. Il **teflon** è un polimero di unità CF_2 cioè $-(CF_2CF_2)_n-$

I **CFC (cloro-fluoro-carburi)** o gas freon, usati per i frigo e per gli spray, sono stati messi al bando perché sono tra le sostanze responsabili del "buco nell'ozono".

CLORO

Configurazione elettronica esterna $3s^2\ 3p^5$

L'elemento, come proprietà fisiche e anche chimiche, è un non metallo.

Elemento

Il cloro elementare è un gas biatomico, tossico. Non esiste in natura, si deve preparare da un cloruro (es NaCl).

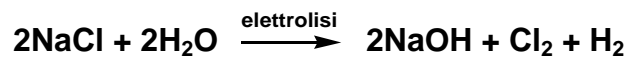
Cl_2 serve per produrre composti organici, plastiche e HCl, sbiancanti, detergenti.

Si prepara:

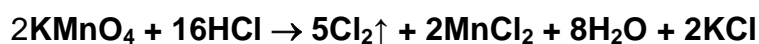
- per elettrolisi di NaCl fuso

$$\mathbf{2\ NaCl\ (fuso) \xrightarrow{elettrolisi} 2Na + Cl_2}$$

- o per elettrolisi di una soluzione acquosa di NaCl

$$\mathbf{2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{elettrolisi} 2NaOH + Cl_2 + H_2}$$

formando, come sottoprodotto importante, idrossido di sodio.

Per piccole quantità, per usi di laboratorio, si può ottenere per ossidazione chimica di HCl con permanganato:

$$2\mathbf{KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 5Cl_2\uparrow + 2MnCl_2 + 8H_2O + 2KCl}$$

Cloro: Stati di ossidazione, legami, composti

Stati di ossidazione comuni sono, -I, 0, +I, +3, +4, +5, +7

forma sia legami ionici (ione cloruro, Cl^-) che legami covalenti (semplici e doppi) .

Può essere monovalente, con configurazione

ma poiché è al 3° periodo, ha gli orbitali 3d accessibili e può espandere l'ottetto e quindi comportarsi da:

trivalente

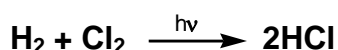
pentavalente

eptavalente

composti binari con l'idrogeno HCl

HCl è un gas, sciolto in acqua è un acido molto forte. Le soluzioni concentrate che si usano in laboratorio sono al 37% e vanno trattate con grande cautela, sotto cappa perché quando si apre la bottiglia fuoriescono vapori acidi di HCl.

HCl si prepara industrialmente dagli elementi H_2 + Cl_2 , reazione innescata dalla luce.

$$\mathbf{H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl}$$

Composti binari del cloro con l'ossigeno,

Il cloro forma una serie di anidridi nei n.ox +I, +3, +5, +7

	Cl_2O
	• anidride ipoclorosa (stato ox +I) • Geom angolata su O • Cl monovalente

	Cl_2O_3
	• anidride clorosa (stato ox medio +3) • geom del cloro angolata • ibr cloro sp^3 • trivalente e pentavalente

	Cl_2O_5
	• anidride clorica (stato ox +5) • geom del cloro piramidale a base triangolare • ibr cloro sp^3 • pentavalente

	Cl_2O_7
	• anidride perclorica (stato ox +7) • Geom del cloro tetraedrica • Ibr del cloro sp^3 • Cloro eptavalente

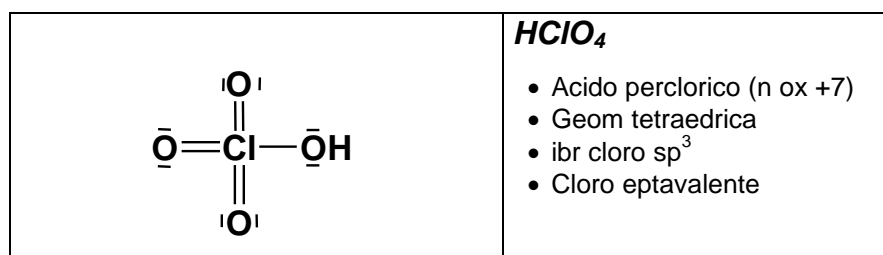
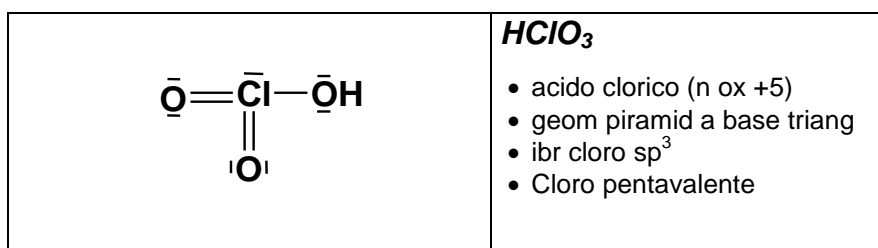
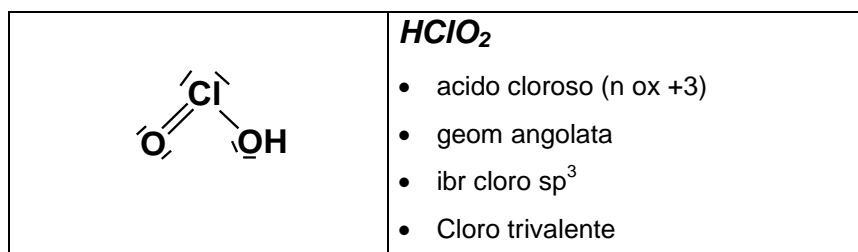
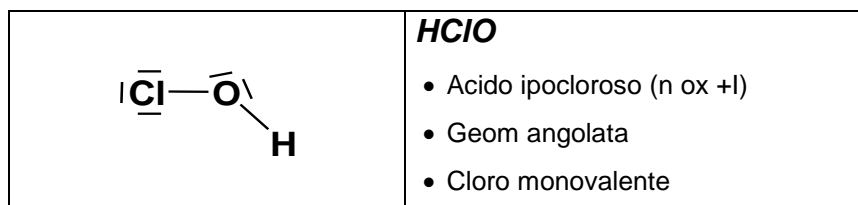
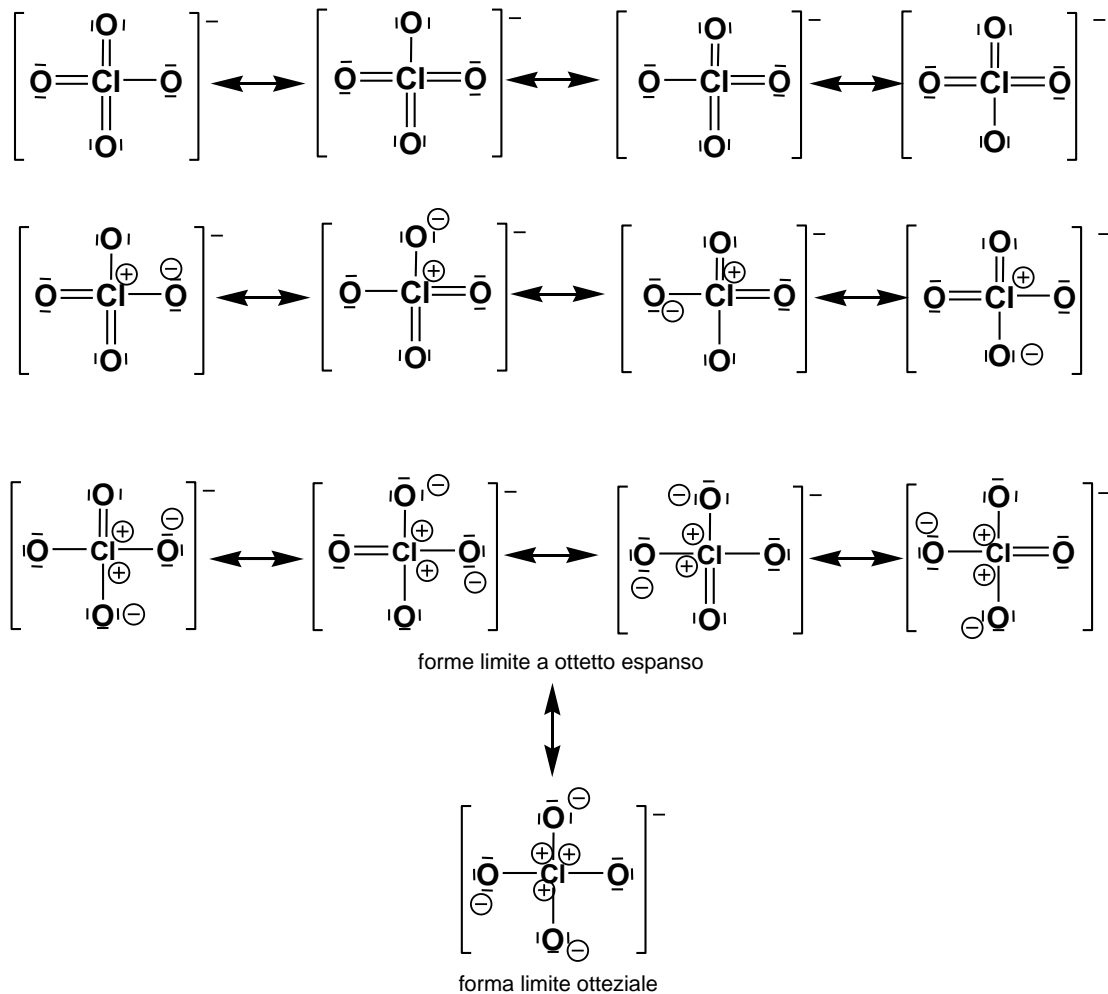
Composti ternari – Ossiacidi del cloro

Le 4 anidridi a n.ox dispari, in acqua, formano gli ossiacidi corrispondenti:

O=Cl—OH ‖ O	***$HClO_3$*** • acido clorico (n ox +5) • geom piramid a base triang • ibr cloro sp^3 • Cloro pentavalente

ione perclorato

forme limite a ottetto espanso

forma limite otteziale

Risonanza negli anioni: ad es. ClO_4^- è un ibrido di risonanza tra tutte queste forme limite. (cosa significa? Quale è l'ordine di contributo all'ibrido?)

L'andamento della forza in questa serie di acidi è crescente *(spiegare perché).*

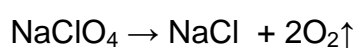
$HClO_4$ è un acido ossidante (solo concentrato e caldo) (si riduce a varie specie con n. ox minore di 7, fino a -1 dove e' piu' stabile). Pericoloso, esplosivo.

Sali contenenti cloro

NaCl si trova nel mare (1.5% peso) e nei depositi di salgemma.

NaClO ipoclorito di sodio, è componente di molti detergenti e sbiancanti (libera cloro). Si prepara dal cloro elementare in NaOH. Es. la varechina o candeggina è una soluzione al 5% circa di ipoclorito di sodio in acqua. Amuchina circa 1.15%.

I perclorati sono pericolosi, sono esplosivi, formando ossigeno gassoso con cinetica molto veloce:

$$NaClO_4 \rightarrow NaCl + 2O_2\uparrow$$

CHIMICA OSSIDORIDUTTIVA DEL CLORO.

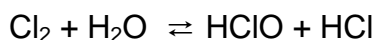
Il cloro, e agli altri alogeni, avendo tanti stati di ossidazione, hanno una ricca chimica ossidoriduttiva.

Le forme Cl^- e ClO_4^- sono la più ridotta e la più ossidata e non possono dare dismutazione (Cl^- può solo ossidarsi e ClO_4^- può solo ridursi,) ma gli stati di ossidazione intermedi possono sia ossidarsi che ridursi dando luogo a processi di dismutazione

Es $Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O$ (va a dex)

CLORO COME DISINFETTANTE

Cl_2 in acqua produce HClO (cloro attivo):

$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + HCl$

IODIO

I_2 è un solido sublimabile a condizioni ambientali (che caratteristica deve avere un solido per essere sublimabile a P ambientale?).

Lo iodio è necessario all'organismo (ormoni tiroidei) e quindi piccole quantità di NaI (10 ppm) vengono aggiunti al sale da cucina.

La tintura di iodio è una soluzione acquosa di I_2 e KI, è usata come antisettico.

Lo iodio forma diversi composti analoghi a quelli del cloro, ma alcuni sono molto instabili.

CENNI DI CHIMICA
DEGLI ELEMENTI DI TRANSIZIONE

Gli elementi di transizione appartengono blocchi **d** e **f** della Tavola Periodica:

blocco d serie 3d, 4d, 5d

blocco f 4f (detti *lantànidi*) e 5f (detti *attìnidi*)

gli elementi del **blocco 4f** che si trovano in natura sono piuttosto rari, molti sono instabili e la maggior parte di quelli del blocco 5f sono ottenuti dall'uomo mediante fusione nucleare.
Ci occuperemo principalmente degli elementi del **blocco d**,

PROPRIETA' DEI METALLI DI TRANSIZIONE

- Allo stato elementare hanno carattere metallico
- presentano **vari numeri di ossidazione positivi stabili**
- oltre a composti analoghi a quelli degli altri elementi (es. ossidi, sali ecc.) danno **composti di coordinazione** (detti anche **complessi,** vedi oltre per la definizione)

COMPOSTO DI COORDINAZIONE O COMPLESSO

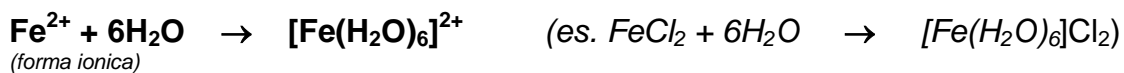
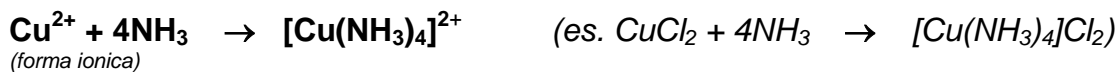
- è un composto contenente almeno un **legame dativo** (o **legame di coordinazione**) cioè un legame covalente generato dalla **compartecipazione** di un doppietto di elettroni donato da una **base di Lewis** (legante-molecola neutra o anione) ad un orbitale vuoto di un **acido di Lewis** (atomo o catione centrale) es. $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$
- l' ***atomo o ione centrale*** **(acido di Lewis)** forma un numero di legami covalenti superiore al suo numero di ossidazione e alla sua valenza *(la regola per l'attribuzione del n.ox basata sull'elettronegatività non si può più applicare).*

- i **complessi** sono specie stabili e isolabili.
- i **composti di coordinazione** sono spesso **<u>colorati</u>** perché assorbono luce visibile passando dallo stato fondamentale ad uno stato eccitato.
- diversi **composti di coordinazione** hanno **proprietà catalitiche**, es. i metalloenzimi.
- **perchè si formano?** Perché il complesso rappresenta una stabilizzazione rispetto ai suoi componenti (metallo e leganti) separati.

CHE DIFFERENZA C'E' TRA $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ e $[Na(H_2O)_6]^{+}$?
Perché il primo è considerato un composto di coordinazione e l'altro no?
Dipende dalla stabilità: il 1° è molto stabile perché il <u>legame è covalente</u>, il 2° è poco stabile e il legame metallo-legante è <u>un'interazione ione dipolo</u>, debole.

Esempi di composti di coordinazione:

$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$ *(es. $CuCl_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]Cl_2$)*
(forma ionica)

$Fe^{2+} + 6H_2O \rightarrow [Fe(H_2O)_6]^{2+}$ *(es. $FeCl_2 + 6H_2O \rightarrow [Fe(H_2O)_6]Cl_2$)*
(forma ionica)

IMPORTANZA DEI COMPOSTI DI COORDINAZIONE

- **in biologia:** l'emoglobina contiene Fe(II), la clorofilla Mg(II), la vitamina B12 Co(II), diversi metalloenzimi sono composti di coordinazione.

- **in medicina:** esistono farmaci e diagnostici che contengono Pt, Tc, Au.

- **nell'industria**: diversi catalizzatori di processi industriali sono composti di coordinazione di metalli di transizione.

STORIA

Alfred Werner Nobel 1913: la chimica di coordinazione fu scoperta sui metalli di transizione.

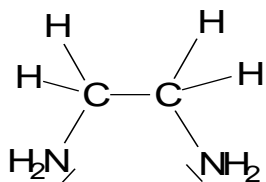
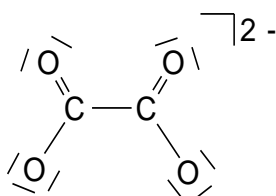
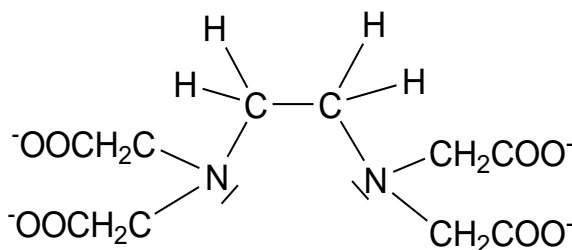
ESEMPI di composti di coordinazione

atomo centrale: è spesso un **metallo** di transizione (del blocco **d**) in forma di atomo o di ione, ma anche elementi del blocco **s** o del blocco **p** (come ad es. Mg^{2+} o Al^{3+}) possono formare complessi.

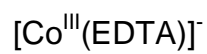
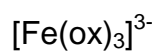
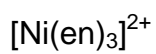
leganti: sono tutti basi di Lewis, quindi hanno almeno un *lone* pair sull'atomo donatore.
I leganti possono essere
a) **neutri**: es. H_2O, NH_3, PH_3, CO

b) **anionici**: es. F^-, Cl^-, Br^-, I^-, H^-, CN^-, OH^-, NO_2^-

c) **polidentati**: es etilendiammina, ione ossalato, $EDTA^{4-}$ (ione etilendiammino tetraacetato)

leganti, esempi:

Etilendiamina
(bidentato neutro)

Ossalato
(bidentato bianionico)

$EDTA^{4-}$
(esadentato tetraanionico)

complessi, esempi:

$[Ni(en)_3]^{2+}$ $[Fe(ox)_3]^{3-}$ $[Co^{III}(EDTA)]^-$

<u>I COMPLESSI</u> possono essere**:**

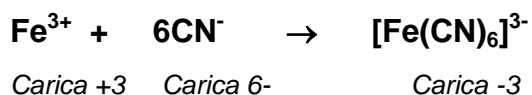
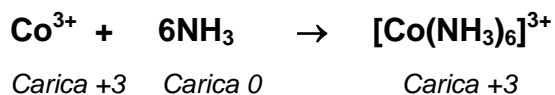
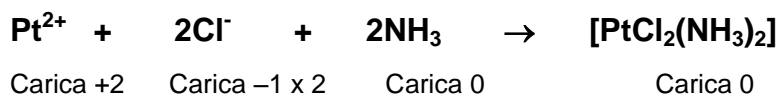
- **neutri es $[Ni(CO)_4]$, $[PtCl_2(NH_3)_2]$.**
- **cationici es. $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$**
- **anionici es. $[Fe(CN)_6]^{3-}$** *(ferricianuro, contiene Fe^{3+}, rosso scuro)*
  es. $[Fe(CN)_6]^{4-}$ *(ferrocianuro, contiene Fe^{2+}, giallo chiaro)*

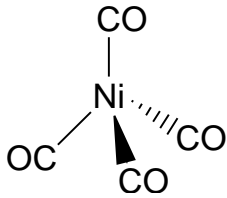
La carica dei complessi è la somma algebrica delle cariche del metallo e dei leganti.
Esempi**:**

Ni(0) + 4 CO → $[Ni(CO)_4]$
Carica 0 Carica 0 Carica 0

Pt^{2+} + $2Cl^-$ + $2NH_3$ → $[PtCl_2(NH_3)_2]$
Carica +2 Carica –1 x 2 Carica 0 Carica 0

Co^{3+} + $6NH_3$ → $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
Carica +3 Carica 0 Carica +3

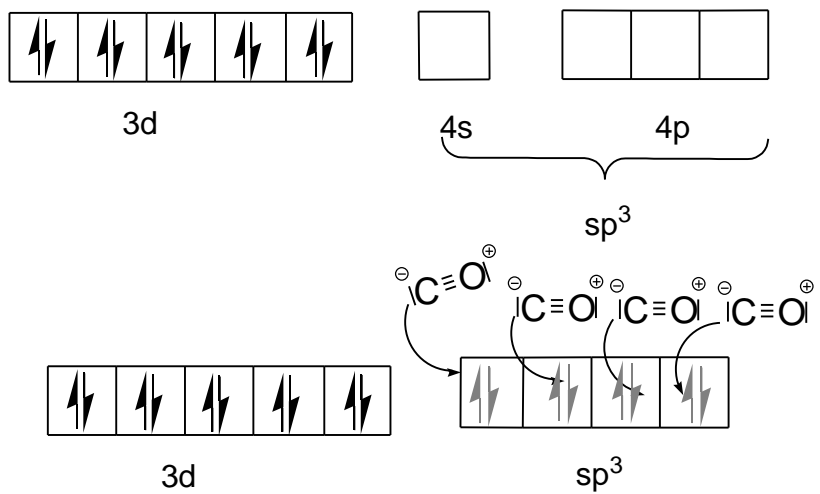
Fe^{3+} + $6CN^-$ → $[Fe(CN)_6]^{3-}$
Carica +3 Carica 6- Carica -3

COMPLESSI NEUTRI: alcuni esempi

1) es. $[Ni(CO)_4]$

n.ox. Ni = 0

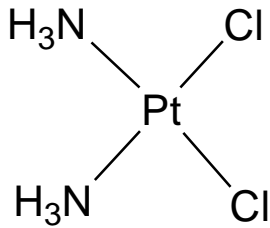
n. coord. = 4

geometria = tetraedrica

Ni^0 [Ar] $3d^8$ $4s^2$ = $3d^{10}$ $4s^0$

Ibridizzazione sp^3

Gli orbitali utilizzati per accogliere i doppietti sono l'**s** e i tre **p**: ibridizzazione del nichel **sp^3**, geometria **tetraedrica regolare**

2) es. $[PtCl_2(NH_3)_2]$ (cisplatino)

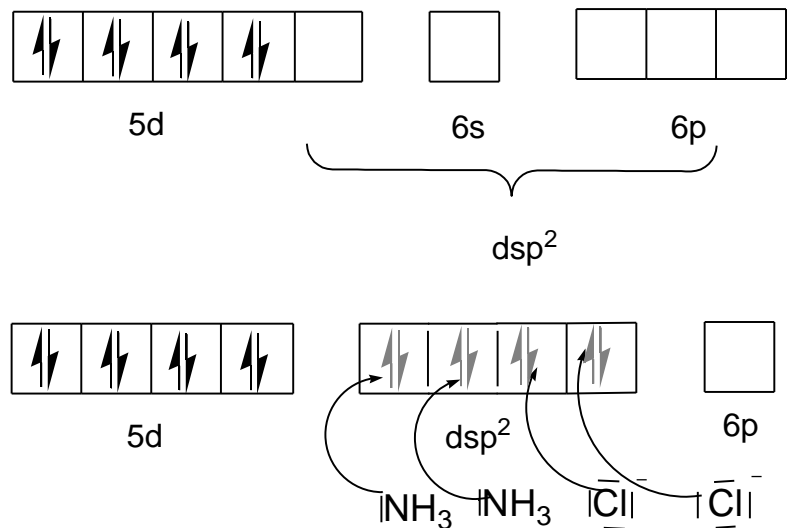
H_3N Cl
Pt
H_3N Cl

n.ox Pt = II

n. coord. = 4

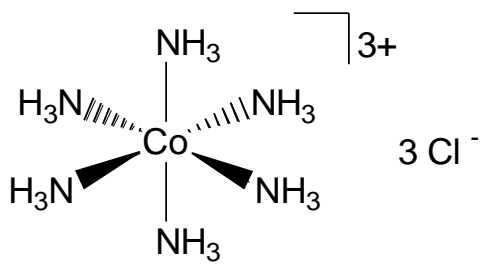
geometria = piano-quadrata

Pt(0) [Xe]$4f^{14}5d^{9}6s^{1}$

Pt(II) $4f^{14}$ $5d^{8}$

Ibridizzazione dsp^2

Gli orbitali utilizzati per accogliere i doppietti sono un orbitale **d**, l'**s** e due orbitali **p**:
l' ibridizzazione del platino è dsp^2, la geometria è **piano-quadrata.**
Il **cisplatino** è un diffuso farmaco antitumorale. E' il farmaco di prima scelta per la terapia dei tumori ai testicoli. Viene somministrato per via endovena. Ha una grande percentuale di successo, ma, come tutti i farmaci anticancro, presenta pesanti effetti collaterali.

COMPLESSI CATIONICI: alcuni esempi

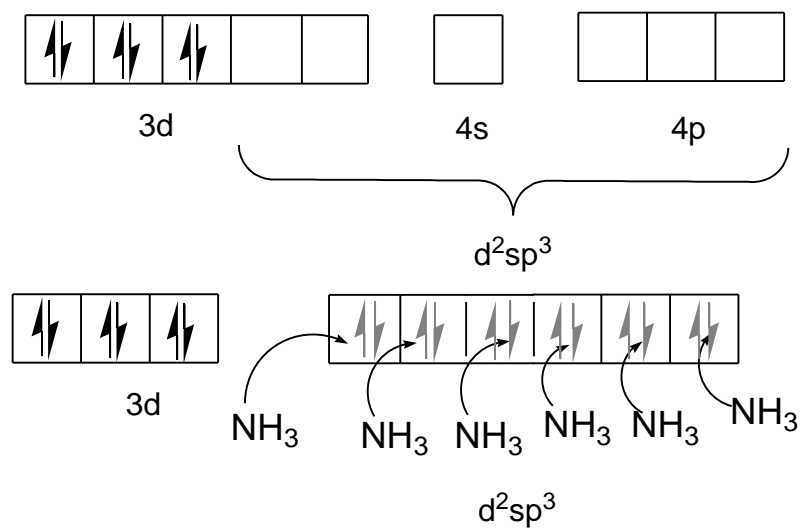
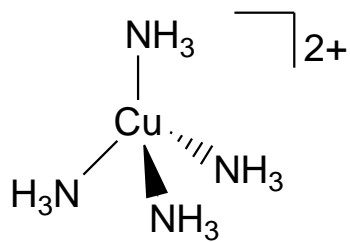
1) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

n.ox Co = + III

n. coord. = 6

geometria = ottaedrica

Co [Ar]$3d^7 4s^2$

Co(III) [Ar]$3d^6$

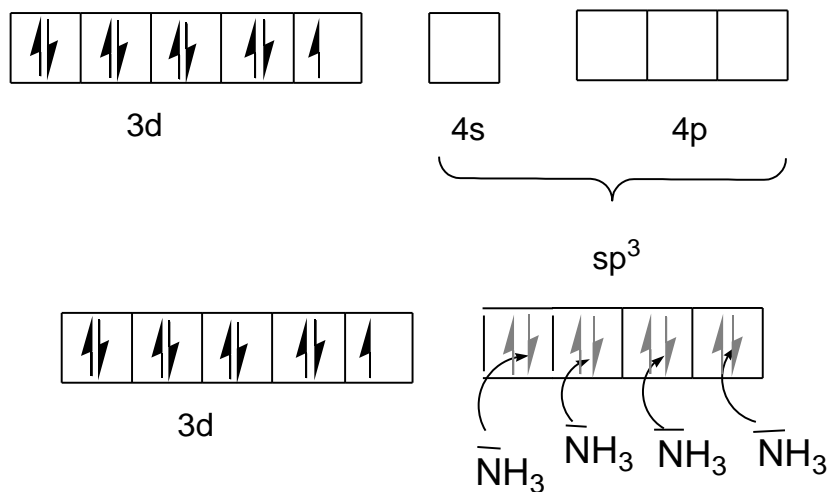
Ibridizzazione d^2sp^3

2) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

n.ox Cu = + II

n. coord. = 4

geometria = tetraedrica

Cu [Ar]$3d^{10}4s^1$

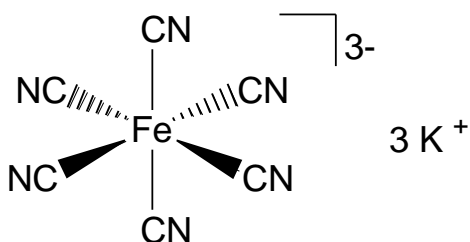
Cu(II) [Ar]$3d^9$

ibridizzazione sp^3

Paramagnetico, 1 elettrone spaiato

COMPLESSI ANIONICI:

es.

$[Fe(CN)_6]^{3-}$

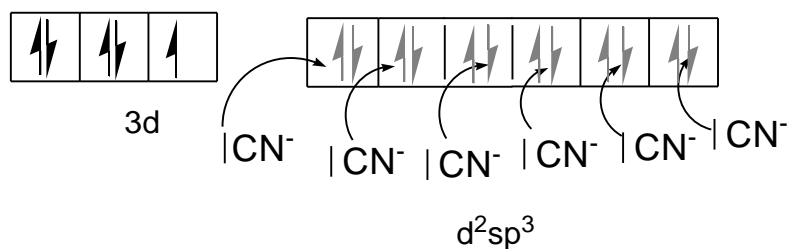
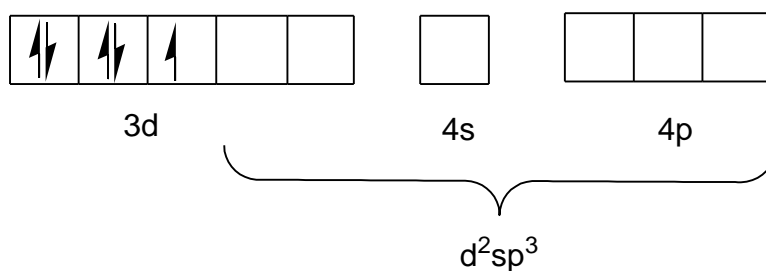
anione del sale **$K_3[Fe(CN)_6]$ (**ferricianuro di potassio)

n.ox Fe = + III

n. coord. = 6

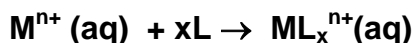
geometria = ottaedrica

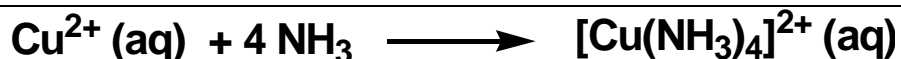
Fe [Ar]$3d^6 4s^2$

Fe(III) [Ar]$3d^5$

ibridizzazione d^2sp^3

Paramagnetico: 1 elettrone spaiato

FORMAZIONE DI UN COMPLESSO

$$M^{n+}(aq) + xL \rightarrow ML_x^{n+}(aq)$$

M = metallo centrale, **L** = legante monodentato neutro

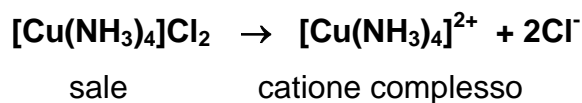
$$Cu^{2+}(aq) + 4\,NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}(aq)$$

equilibrio molto spostato a destra, K_{eq} grande, detta $\mathbf{K_{formazione}}$

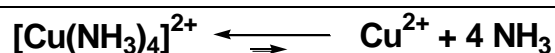
$$\frac{[\,[Cu(NH_3)_4]^{2+}]}{[Cu^{2+}]\,[NH_3]^4} = K_{formazione} = 2.13 \cdot 10^{+14}$$

in questo caso $\mathbf{K_{form}}$ vale $\mathbf{2.13 \cdot 10^{+14}}$

COMPORTAMENTO DI UN COMPLESSO in H_2O

Se prendiamo un sale in cui il catione (o l'anione o entrambi) è un complesso, e lo poniamo in acqua, la sua dissociazione in ioni è completa (elettrolita forte):

$$\underset{\text{sale}}{[Cu(NH_3)_4]Cl_2} \rightarrow \underset{\text{catione complesso}}{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} + 2Cl^-$$

invece la dissociazione del complesso nei suoi componenti (ione metallico e leganti) è molto scarsa:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4\,NH_3$$

$$\frac{[Cu^{2+}]\,[NH_3]^4}{[\,[Cu(NH_3)_4]^{2+}]} = K_{instabilità} = 4.7 \cdot 10^{-15}$$

valore K_{inst} è molto piccolo, l'equilibrio è molto spostato a sinistra.

Si noti che la **costante di instabilità** è l'inverso della **costante di formazione** del complesso:

$$\mathbf{K_{instabilit\grave{a}} = 1/K_{formazione}}$$

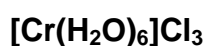
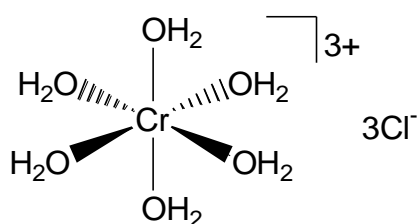
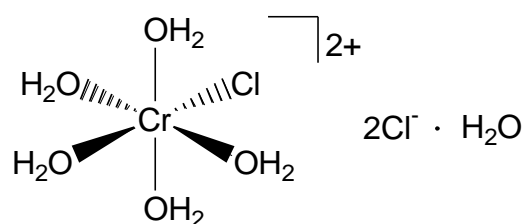
Quindi, mentre la formazione del complesso è di solito una reazione molto spostata a destra ($\mathbf{K_{formaz}}$ grande), la dissociazione del complesso nei componenti è un processo molto spostato a sinistra ($\mathbf{K_{instab}}$ piccola).

ISOMERIA NEI COMPOSTI DI COORDINAZIONE

Due **isomeri** sono due composti chimici costituiti degli stessi atomi, disposti nello spazio in modo diverso. Esistono diversi tipi di isomeria: **isomeria di struttura** e **stereoisomeria** (a sua volta distinguibile in **isomeria geometrica e ottica**)

1) ISOMERI DI STRUTTURA o di COORDINAZIONE

$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ $3Cl^-$ | $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ $2Cl^- \cdot H_2O$

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$
violetto

$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$
verde

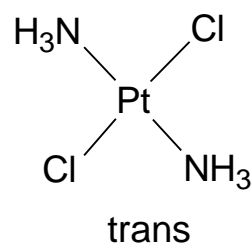
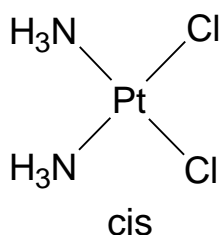
In entrambi i casi la formula bruta è **$CrH_{12}O_6Cl_3$**

Altro esempio: $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ viola e $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ rosso

Anche l' **ISOMERIA DI LEGAME** a carico del legante è un'isomeria di struttura:
es $[S\text{-}CN]^-$ può legare con S o N. Anche NO_2^- può legarsi con O o con N, es .
$[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$ o $[Co(NH_3)_5ONO]^{2+}$.

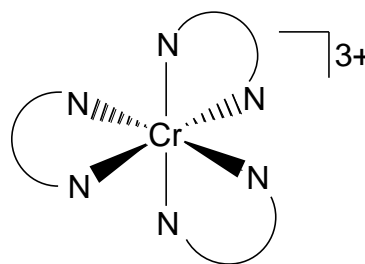
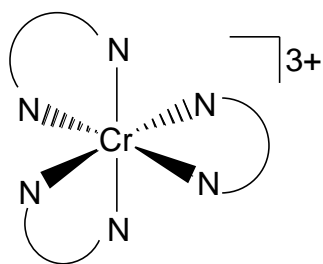
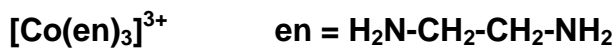
2) STEREOISOMERI

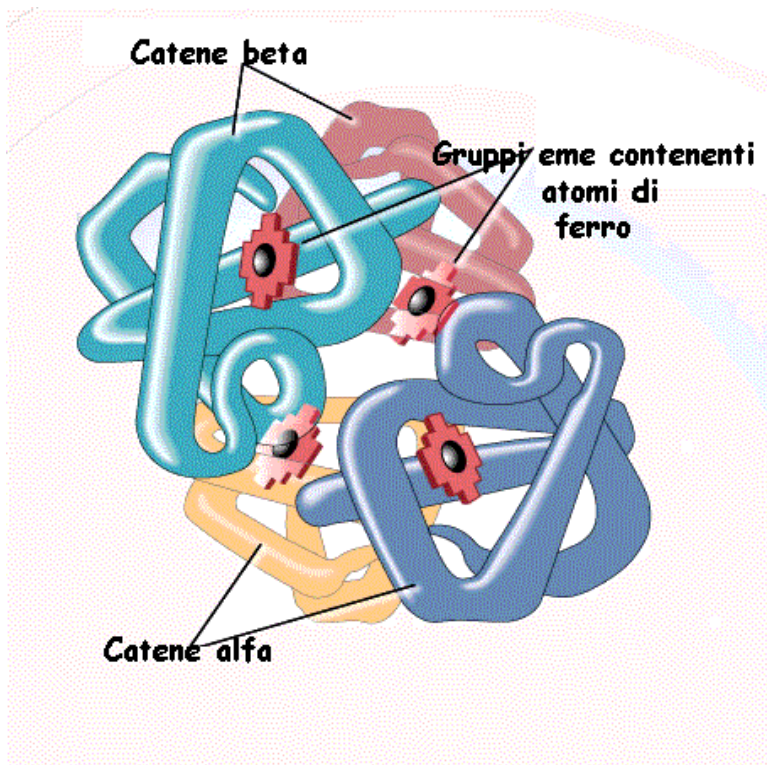
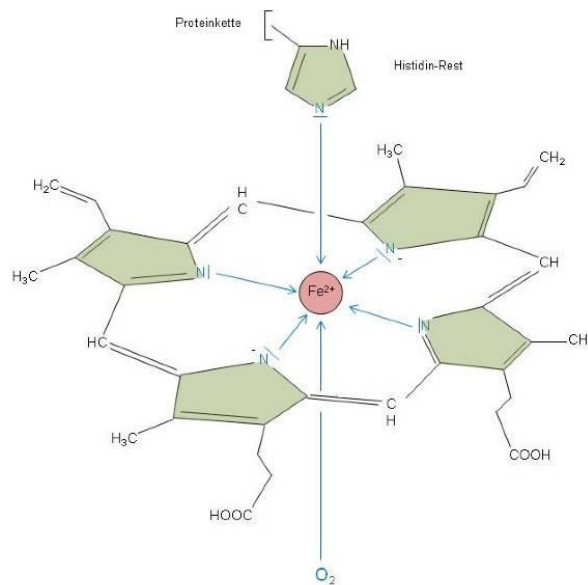
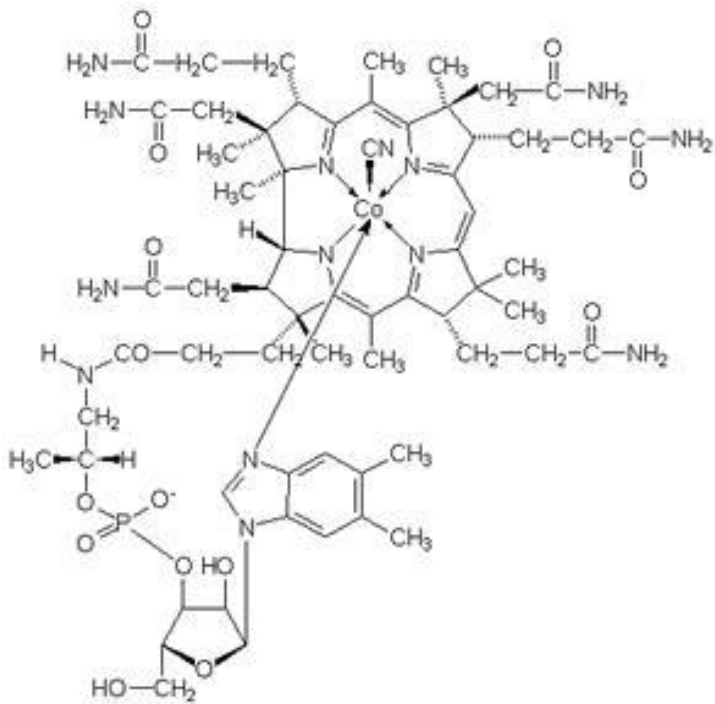
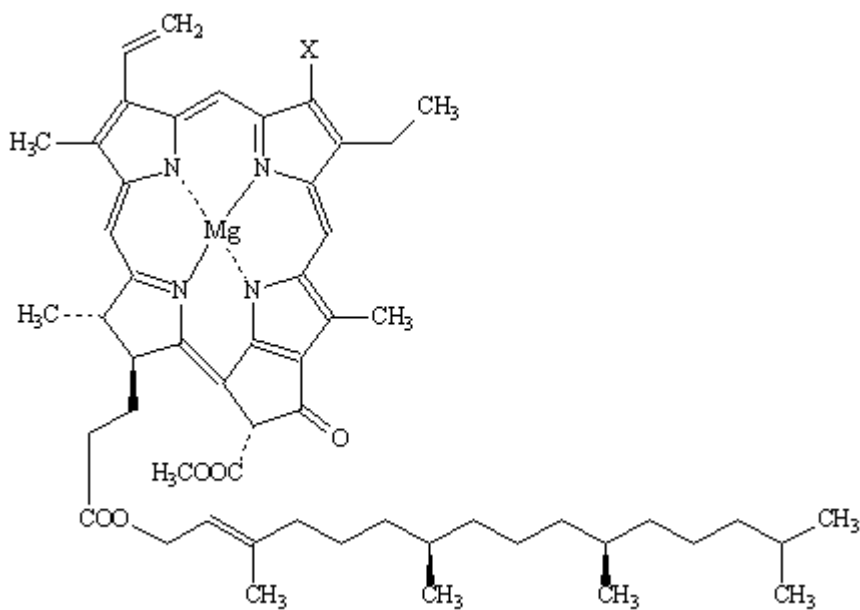
a) isomeri geometrici es. isomeria cis-trans

cis

trans

L' isomero **cis** e l'isomero **trans** sono costituiti dagli stessi atomi, nella geometria piano quadrata sono disposti in due modi diversi rispetto ad un asse immaginario che attraversa la molecola. Nel cis i due clori occupano 2 posizioni adiacenti, nel trans 2 posizioni opposte. Hanno diverse proprietà fisiche chimiche e biologiche (es nel cisplatino è attivo come antitumorale solo l'isomero cis, mentre il trans non lo è)

b) isomeri ottici

$[Co(en)_3]^{3+}$ **en = $H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2$**

Due isomeri ottici sono costituiti dagli stessi atomi, disposti nello stesso modo, ma sono uno l'immagine speculare dell'altro. Hanno le stesse identiche proprietà fisiche e chimiche, eccetto il segno dell'attività ottica rotatoria, che è l'angolo di rotazione di un fascio di luce polarizzata che attraversa una soluzione del campione.

Emoglobina (rappresentazione completa)

Rappresentazione del gruppo eme (complesso di Fe^{2+}) dell'emoglobina

cobalamina o Vit B12 (complesso di Co^{2+})

clorofilla

(complesso di Mg^{2+}), fondamentale per la fotosintesi, processo che permette alle piante di ottenere energia dalla luce.

http://www.chimdocet.it/inorganica/file49.htm